

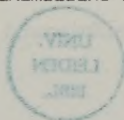
UNTERSUCHUNGEN ZUR KOLLOIDCHEMIE
VON TONMINERALEN

Emmo Frey

1977

UNTERSUCHUNGEN ZUR KOLLOIDCHEMIE VON TONMINERALEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt

von

Emmo Frey

aus

Aigen

M ü n c h e n

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Lagaly

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 12. 1977

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1974 bis Februar 1977 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Prof. Dr. G. Lagaly. Ihm möchte ich herzlich danken für das entgegengebrachte Interesse und für die zahlreichen Anregungen, die meine Arbeit voranbrachten.

Herrn Prof. Dr. A. Weiß danke ich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes, für die finanzielle Unterstützung und für viele wertvolle Hinweise.

Von meinen Kollegen möchte ich besonders danken Herrn Rainer Löwedej, Herrn Haymo Kammermeier und seiner Frau und Herrn Dr. H.O. Becker für die vielen Ratschläge und Hilfen, die mir die Fertigstellung der Arbeit ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Teil I: Koagulation kolloidaler Lösungen von glimmerartigen

Schichtsilicaten	5
1. Eigenschaften kolloiddisperser Schichtsilicate ...	5
1.1. Allgemeine Bauprinzipien der glimmerartigen Schichtsilicate	5
1.2. Quellungsfähige Dreischichttonminerale	7
1.2.1. Entstehung der Schichtladung	7
1.2.2. Bestimmung der Schichtladung nach der Alkylammonium- Methode	9
1.2.3. Uneinheitliche Ladungsverteilung	12
1.3. Kolloidale Lösungen von Schichtsilicaten	17
1.3.1. Quellung, Peptisation	17
1.3.2. Koagulation peptisierter Smectite	18
1.3.3. Nachweis isolierter Silicatschichten in Suspensionen	22
2. Experimentelle Möglichkeiten zur Untersuchung der Koagulation unterschiedlich geladener Schicht- silicate	23
2.1. Stabilitätskriterium: Messung der Koagulations- konzentration	23
2.1.1. Direkte Bestimmung der Koagulationskonzentration (Flockungstest)	24
2.1.2. Photometrische Bestimmung der Koagulationskonzen- trationen	24
2.2. Bestimmung der Schichtladung und Ladungsverteilung	26

	Seite
3. Einzelheiten der Experimente	28
3.1. Verwendete Schichtsilicate	28
3.2. Herstellung der Na-Smectite	32
3.3. Fraktionierung	34
3.4. Bestimmung der Koagulationskonzentration	35
3.4.1. Durchführung des Flockungstests	36
3.4.2. Photometrische Messungen	37
3.5. Herstellung der Alkylammonium-Smectite	39
4. Experimentelle Ergebnisse	41
4.1. Kritische Koagulationskonzentrationen	41
4.1.1. Koagulationskonzentrationen aus dem Flockungstest .	41
4.1.2. Photometrisch bestimmte "kritische" Koagulations- konzentrationen	44
4.2. Entmischungerscheinungen	46
4.2.1. Trennung von Beidellit und Montmorillonit in Misch- suspensionen	46
4.2.2. Entmischungerscheinungen in 1-Komponenten-Suspen- sionen	48
4.3. Schichtabstandsmessungen an koagulierte[m] Na-Bei- dellit	50
4.4. Schichtladung und Ladungsverteilung in den Koagula- ten von Beidellit-Montmorillonit-Mischsuspensionen	51
4.4.1. Fraktion 1 ($>0.1\mu$)	51
4.4.2. Fraktion 2 ($<0.1\mu$)	56
4.4.2.1. Untersuchung der Koagulate mit der Alkylammonium- Methode	56
4.4.2.2. Erweiterung der Alkylammonium-Methode: Quellung unter Butanol	61

	Seite
4.4.3. Zusammenfassung	64
5. Theorie der Koagulation	65
5.1. Allgemeines	65
5.2. Anziehung	65
5.3. Abstoßung	68
5.3.1. Modell der elektrischen Doppelschicht	68
5.3.2. Abstoßungsenergien	76
5.3.2.1. Berechnung von V_R^ψ (konstantes Potential)	78
5.3.2.2. Berechnung von V_R^σ (konstante Ladung)	80
5.3.2.3. Abstoßungsenergie $V_R^{\psi-\sigma}$ bei Wechselwirkung zwischen Teilchen konstanten Potentials und konstanter Ladung	82
5.4. Kombination von Anziehung und Abstoßung: Gesamt- wechselwirkungsenergie	83
5.5. Koagulationsgeschwindigkeit	87
6. Diskussion	89
6.1. Vergleich der Näherungsgleichungen	89
6.2. Koagulationskonzentrationen von Beidellit und Mont- morillonit	89
6.2.1. Phosphathaltige Suspensionen	89
6.2.2. Berücksichtigung der Stern-Schicht	94
6.2.3. Phosphatfreie Suspensionen	99
6.2.4. Zeta-Potential-Messungen	103
6.3. Die Koagulation von Mischsuspensionen	106
6.3.1. Theoretische Voraussagen	106
6.3.2. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen	109
6.3.2.1. Koagulation aus 2-Komponenten-Suspensionen	109

	Seite
6.3.2.2. Selektive Koagulation aus 1-Komponenten-Suspensionen?	110
6.3.2.3. Mischkoagulation feinteiliger Fraktionen	112
Teil II: Peptisation von Schichtsilicaten	118
1. Einführung	118
2. Theoretische Voraussagen zur Repeptisation koagulier- ter Kolloide	119
3. Quellungs- und Peptisationsverhalten von Smectiten	122
4. Peptisationskonzentrationen und der "distance of closest approach (DCA) von Na-, K-, Ca-Schichtsilicaten	125
4.1. Beschreibung der Schichtsilicate	125
4.2. Schichtabstände, Peptisationskonzentrationen, DCA	128
4.2.1. Na-Schichtsilicate in NaCl-Lösung	128
4.2.2. K-Schichtsilicate in KCl-Lösung	131
4.2.3. Ca-Schichtsilicate in CaCl_2 -Lösung	133
5. Diskussion der Ergebnisse	134
5.1. Na-Smectite (ohne Beidellit)	134
5.1.1. Vergleich von DCA und Gesamtwechselwirkungskurven	134
5.1.2. Einfluß der Schichtladung	136
5.1.3. Unstetigkeitsbereich	136
5.2. Na-Beidellit	137
5.3. Na-Vermiculit	139
5.4. K-Schichtsilicate	139
5.5. Ca-Schichtsilicate	140

	Seite
6. Beobachtungen an Beidellit-Texturfolien	141
6.1. Herstellung der Beidellit-Texturfolien	141
6.2. Quellungsversuche mit Texturfolien	142
6.2.1. Quellung in NaCl-Lösung	142
6.2.2. Quellung unter Zusatz von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	144
6.2.3. Quellung unter Alkanol/Wassermischungen	145
6.3. Diskussion der Ergebnisse	146
6.3.1. Quellung in NaCl-Lösung	146
6.3.1.1. Stabilität gequollener Folien	146
6.3.1.2. Peptisationskonzentrationen	147
6.3.1.3. Hohe Schichtabstände	148
6.3.1.4. Irreversibilität der Quellung	148
6.3.2. Einfluß von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	149
6.3.3. Einfluß von Alkoholen und Aceton in wässriger Mischung	149
Zusammenfassung	151
Anhang	153
Tabellen	154
Literaturverzeichnis	168

EINFÜHRUNG

Kolloidale Lösungen hydrophober Kolloide reagieren empfindlich auf Zusatz von Neutralelektrolyten: wird eine bestimmte Elektrolytkonzentration (kritische Koagulationskonzentration) überschritten, koagulieren die Kolloide. Die kritische Koagulationskonzentration wird bei einem gegebenen kolloidalen System hauptsächlich durch die Wertigkeit der Neutralelektrolytionen bestimmt. Für 1-1 Elektrolyte liegen die kritischen Werte zwischen 25 und 150 mmol/l, bei 2-1 Elektrolyten zwischen 0,5 und 2 mmol/l zweiwertiger Ionen und bei 3-1 Elektrolyten zwischen 0,01 und 0,1 mmol/l dreiwertiger Ionen (Regel von Schulze und Hardy). Diese schon lange bekannten Phänomene wurden 1948 durch Verwey und Overbeek unter Berücksichtigung der Arbeiten von Derjaguin und Landau quantitativ erfaßt (1; 2). Die Theorie wird heute allgemein als DLVO-Theorie bezeichnet. Die Übereinstimmung berechneter Größen mit experimentellen Daten war nie sehr gut; in bestimmtem Umfang lassen sich jedoch über die numerischen Werte der einzelnen Parameter die theoretischen Werte an die gemessenen Daten anpassen. Das betrifft insbesondere die Festlegung der Hamaker-Konstante zur Beschreibung der van-der-Waals'schen Wechselwirkungsenergie. Mit Hilfe der DLP-Theorie (Dzaloshinskii, Lifshitz, Pitaevskii (3)) ist es heute möglich, die van-der-Waals-Energie genauer vorauszuberechnen.

Die DLVO-Theorie gilt bis heute als die richtige Beschreibung eines idealen Systems, das sich im Experiment nie ganz verwirklichen läßt. Die Abweichungen vom Idealzustand sind mannigfacher Art:

- Abweichungen von der idealen Geometrie, z.B. endlicher Teilchenradius bei plättchenförmigen Teilchen, nicht kugelförmige Teilchen, Polydispersität;
- Defektstrukturen der Oberfläche;

- spezifische Wechselwirkungen zwischen Teilchenoberfläche und Gegenionen, d.h. Abweichungen der Gegenionenkonzentration von dem durch das Oberflächenpotential über die Boltzmann Verteilung bestimmten Konzentrationsverlauf;
- Änderungen des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit von der Neutralelektrolytkonzentration;
- uneinheitliche Oberflächenladungsdichten, d.h. ungleichmäßige Verteilung der elektrischen Ladungen pro Flächeneinheit;
- hydrodynamische Wechselwirkungen;
- Veränderung der Oberfläche durch Adsorptionsphänomene;
- Alterungserscheinungen.

Zwei neuere Entwicklungen haben zu einer Klärung einiger Erscheinungen beigetragen:

Zum ersten unterscheidet man bei den Berechnungen heute sorgfältig zwischen den Fällen: konstantes Oberflächenpotential und konstante Oberflächenladungsdichte als elektrostatische Grenzbedingungen.

Im ersten Fall wird das Oberflächenpotential nur durch die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen festgelegt und ist für alle Teilchenabstände und jede Konzentration eines Neutralelektrolyten konstant, wenn elektrochemisches Gleichgewicht zwischen Teilchenoberfläche und umgebender Lösung vorausgesetzt wird. Die Oberflächenladungsdichte dagegen nimmt mit steigendem Elektrolytgehalt zu.

Im zweiten Fall wird die Oberflächenladungsdichte der Teilchen z.B. durch besonders fest adsorbierte Ladungsträger oder durch diadoche Substitution von Ionen mit anderer Ladung in der Teilchenoberfläche vorgegeben und bleibt für alle Abstände und Elektrolytkonzentrationen konstant. Das Oberflächenpotential nimmt dann mit steigender Elektrolytkonzentration ab.*)

Die zweite neuere Entwicklung berücksichtigt die Tatsache, daß in kolloidalen Systemen normalerweise unterschiedlich große und unterschiedlich hoch geladene Teilchen vorliegen. In den älteren Arbeiten wurde bei den theoretischen Berechnungen üblicherweise angenommen, daß alle Teilchen gleich groß sind und gleiches Oberflächenpotential bzw. gleiche Oberflächenladungsdichte haben. Erst seit etwa 1972 häufen sich Arbeiten über die Wechselwirkung zwischen verschieden großen Teilchen mit uneinheitlicher Ladungsverteilung. Bisher gibt es darüber wenig experimentelle Untersuchungen. Die Koagulation unterschiedlich großer Kugelteilchen wurde z.B. in Silberjodidsolen von Reerink, Overbeek (4) oder in Latexsuspensionen von Watillon, Joseph-Petit (5) und von Ottewill, Shaw (6) untersucht. Experimente, die sich vor allem oder nur mit der Koagulation unterschiedlich hoch geladener Teilchen befassen, sind noch spärlicher. Pugh und Kitchener (7) berichteten über den experimentellen Nachweis gezielter selektiver Koagulation aus einer Mischsuspension von SiO_2 und TiO_2 .

Besonders interessante Modelle zum Studium der kolloidalen Wechselwirkungen sollten die Tonminerale sein. Sie bilden unter geeigneten Bedingungen kolloidale Systeme aus plättchenförmigen Teilchen, deren Dicke und Oberflächenladungsdichte genügend genau bekannt sind. Da sich die einzelnen Tonminerale in ihrer Oberflächenladungsdichte unterscheiden, sollte der Einfluß der Ladungsdichte auf die Kolloid-

- - - - -

*) "Konstantes Potential" oder "konstante Ladung" bedeutet nicht, daß alle Teilchen gleiches Oberflächenpotential bzw. gleiche Oberflächenladungsdichte besitzen, sondern nur, daß Potential bzw. Oberflächenladungsdichte jedes einzelnen Teilchens bei der Wechselwirkung mit anderen Teilchen konstant bleiben.

stabilität sehr genau untersucht werden können. Bereits in den ersten Arbeiten (Norrisch (8), van Olphen (9)) wurde aber eine Diskrepanz zwischen den theoretischen und experimentellen Werten festgestellt, die sich bis heute nicht beseitigen ließ. In der Zwischenzeit wurde gefunden, daß die einzelnen plättchenförmigen Teilchen eines suspendierten Tonminerals nicht alle die gleiche Ladungsdichte haben, sondern daß diese zwischen zwei Grenzwerten variiert. Diese Befunde zwingen dazu, den Einfluß der uneinheitlichen Ladungsverteilung auf das kolloidale Verhalten der Tonminerale zu untersuchen und zu prüfen, ob Tonminerale deshalb nicht besonders gut geeignete Modelle für kolloidale Systeme mit uneinheitlicher Ladungsverteilung sind.

Im ersten Teil der Arbeit wird der Einfluß der unterschiedlichen Ladungsdichte auf die Koagulation von Schichtsilicatsuspensionen behandelt. Die Koagulation der Tonminerale könnte eine experimentelle Möglichkeit bieten, den Prozeß der Keimbildung bei der Koagulation näher zu studieren. Wird eine kolloidale Lösung, die zwei Tonminerale deutlich unterscheidbarer Ladungsdichte enthält, geflockt, können sich die unterschiedlich geladenen Schichten in verschiedener Weise zusammenlagern. Die Untersuchung der koagulierten Teilchen in Bezug auf die Ladungsverteilung erfordert aber eine subtile Methode zu deren Nachweis.

Im zweiten Teil der Arbeit wird untersucht, welchen Einfluß Höhe und Verteilung der Schichtladung eines koagulierten Schichtsilicates auf die Repeptisation hat und wieweit sich diese Effekte auf die technische Verwertbarkeit auswirken können.

Teil I: Koagulation kolloidaler Lösungen von glimmerartigen
Schichtsilicaten

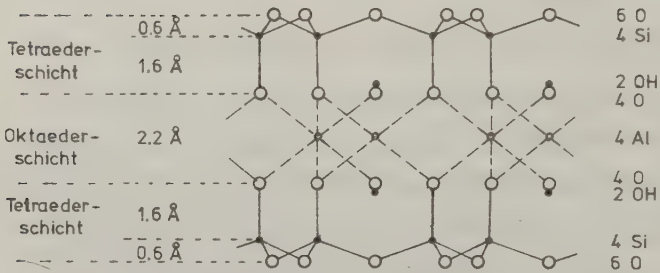
1. Eigenschaften kolloiddisperser Schichtsilicate

1.1. Allgemeine Bauprinzipien der glimmerartigen Schichtsilicate

Schichtsilicate sind als Tonminerale weitverbreitet. Ihre typischen Eigenschaften resultieren aus dem Aufbau der Kristallite aus Stapeln von parallel übereinandergeschichteten Silicatschichten. Die Bauelemente aller Schichtsilicate sind miteinander verknüpfte Si_2O_5 - und $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ - bzw. $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ -Schichten. In der Si_2O_5 -Schicht, der Tetraederschicht, sind SiO_4 -Tetraeder über je 3 Ecken zweidimensional verknüpft, das vierte Sauerstoffatom aller Tetraeder zeigt in die gleiche Richtung. Die $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ - bzw. $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ -Schicht besteht aus $(\text{OH})_6$ -Oktaedern, die über 6 Kanten mit Nachbaroktaedern zu einer ebenen Schicht, der Oktaederschicht, verbunden sind. In den Oktaedermitelpunkten sitzen die Mg^{2+} - bzw. Al^{3+} -Ionen. Sind alle Oktaederlücken mit Mg^{2+} besetzt, spricht man von trioktaedrischer, sind nur zwei Drittel der vorhandenen Oktaederplätze mit Al^{3+} besetzt, von dioktaedrischer Struktur. Tetraeder- und Oktaederschicht sind über die vierten, noch "freien" Sauerstoffatome der SiO_4 -Tetraeder miteinander verknüpft, die anstelle einer OH-Gruppe in die Oktaederschicht eintreten. Eine auf diese Weise gebildete Silicatschicht ist elektrisch neutral, der Zusammenhalt mit Nachbarschichten ist schwach, da keine kovalenten oder elektrostatischen Bindungen ausgebildet werden. Die Silicatschichten der "Zweischichtminerale" sind aus je einer Tetraeder- und Oktaederschicht aufgebaut. Wichtigste Vertreter sind die Kaolinite. Bei den "Dreischichtmineralen" sind die Oktaederschichten beidseitig mit je

einer Tetraederschicht verknüpft. Charakteristische Minerale sind die Glimmer, Vermiculite und Smectite.

a)



Elementarzelle: $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]_2$ MG 720

○ O ◐ OH • Si • Al

b)

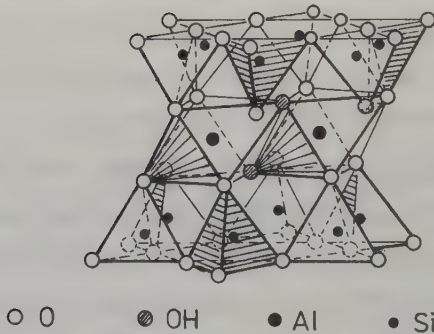


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Dreischichtminerals (10)

a) Atomanordnung in der Elementarzelle

b) perspektivische Sicht

1.2. Quellungsfähige Dreischichttonminerale

Die Silicatschichten vieler natürlich vorkommender Dreischichtminerale tragen negative elektrische Ladungen. Zum Ladungsausgleich sitzen Kationen zwischen den Schichten, die durch polare Lösungsmittel solvatisiert werden können. Das Eindringen der Lösungsmittelmoleküle zwischen die Silicatschichten führt zu einer Quellung der Kristallite in Richtung senkrecht zur Ebene der Schichten.

1.2.1. Entstehen der Schichtladung

Die negativen Ladungen der Silicatschichten entstehen durch isomorphe Substitution: Si^{4+} in der Tetraederschicht kann teilweise durch Al^{3+} substituiert werden, wobei ein Defizit an positiver Ladung oder, anders ausgedrückt, ein Überschuß an negativer Ladung entsteht. Ebenso kann in der Oktaederschicht Al^{3+} durch Mg^{2+} (auch Fe^{2+} , Cr^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+}) ersetzt werden, ohne daß zusätzlich ein leerer Oktaederplatz besetzt wird. Wieder entsteht eine negative Überschußladung. Weitere Ladungsänderungen werden durch nicht besetzte oder im Überschuß besetzte Oktaederplätze ermöglicht. Ferner wird heute vor allem im Zusammenhang mit der Ladungsänderung bei der Glimmverwitterung eine Erhöhung der Schichtladung durch Protonenabspaltung aus OH^{-} -Gruppen diskutiert (O^{2-} -Ion anstelle von OH^{-} -Ion). Zum Ladungsausgleich werden an den Oberflächen der Silicatschichten die Zwischenschichtkationen gebunden, die gegen andere Kationen austauschbar sind.

Entsteht die negative Ladung der Schicht vor allem durch diadochen Ersatz in der Oktaederschicht, spricht man bei Smectiten von montmorillonitischer, wird sie vorwiegend durch Ersatz des Si gegen Al in der Tetraederschicht verursacht, von beidellitischer Ladungsverteilung. Bei beidellitischen Smectiten sind die Zwischenschichtkationen etwas stärker an die Silicatschichten fixiert als bei montmorillonitischen, weil der Abstand zwischen den Kationen und den negativen Ladungsschwerpunkten in der Schicht kleiner ist. Man nimmt an, daß die hochgeladenen Schichtsilicate überwiegend beidellitisch, die niedrig geladenen mehr montmorillonitisch sind. Es gibt bisher keine experimentelle Methode zur genauen Unterscheidung.

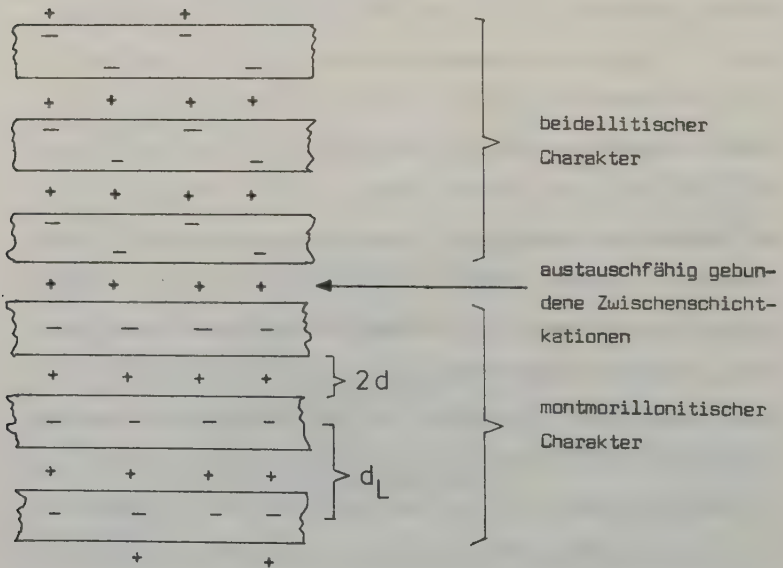
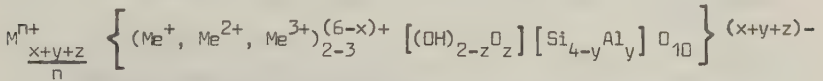


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Schichtstapels aus Silicatschichten und Zwischenschichtkationen

Die quellungsfähigen Dreischichtminerale werden meist durch die Formel wiedergegeben:



Die geschweifte Klammer gibt die Zusammensetzung der Silicatschicht an. x ist die Summe der Ladungen der Oktaederkationen, y gibt die Substitution des Si durch Al in der Tetraederschicht an, z die der $(OH)^-$ -Ionen durch O^{2-} -Ionen (z ist klein gegenüber x+y). $M^{\frac{n+}{x+y+z}}$ steht für die Zwischenschichtkationen zum Ladungsausgleich der negativen Schichtladung $(x+y+z)$. Als Kationendichte ξ wird die Zahl der einwertigen Zwischenschichtkationen pro Formeleinheit ($FE = (Si, Al)_4 O_{10}^-$ Einheit) bezeichnet, sie ist numerisch gleich $(x+y+z)$.

Pyrophyllit und Talk, die "Prototypen" der dioctaedrischen bzw. trioctaedrischen Dreischichtminerale, sind ungeladen, $(x+y+z) = 0$; Smectite (Hectorit, Montmorillonit, Beidellit, Nontronit, Saponit) haben Schichtladungen zwischen 0,2 und 0,5, Vermiculite zwischen 0,5 und 0,75; bei den Glimmern ist $(x+y+z) = 1$ bzw. 2 bei den Sprödglimmern.

1.2.2. Bestimmung der Schichtladung nach der Alkylammonium-Methode

Die natürlich vorkommenden Zwischenschichtkationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) glimmerartiger Schichtsilicate können nach der Methode von Lagaly und Weiß (11) quantitativ gegen n-Alkylammoniumionen ausgetauscht werden. Dabei ändert sich der röntgenographisch beobachtbare Schichtabstand d_L in charakteristischer Weise mit der Länge der Alkylketten, d.h. mit der Zahl n_C der Kohlenstoffatome in der Kette. Solange die n-Alkylammoniumionen bei niedrig geladenen Smectiten als "Einfachschicht" flach zwischen den Silicatschichten liegen, beträgt

$d_L = 13,4 - 13,6 \text{ \AA}$; bei längeren Alkylketten bildet sich eine "Doppelschicht" aus mit $d_L = 17,7 \text{ \AA}$ (vergl. Abb. 3).

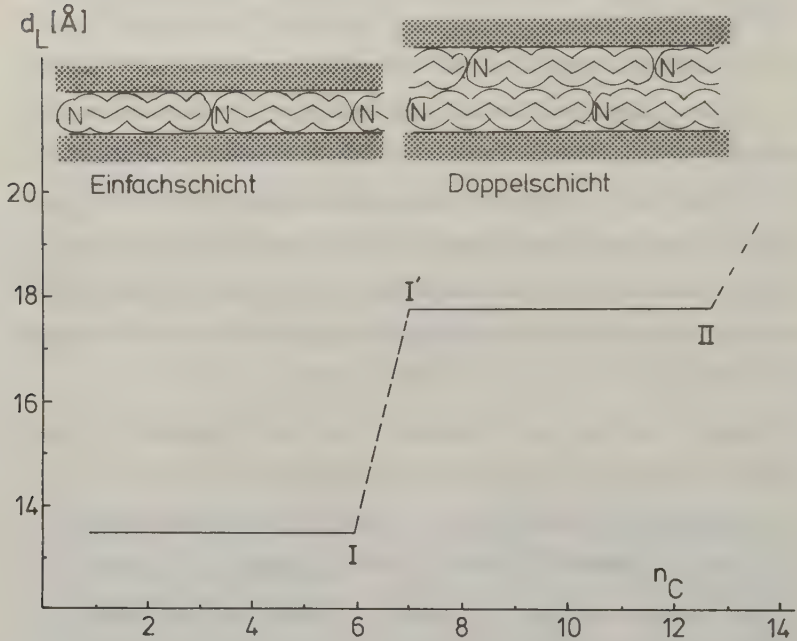


Abbildung 3: Zusammenhang zwischen Alkylkettenlänge n_C und Schichtabstand d_L ; schematische Anordnung von Einfachschicht und Doppelschicht.

Aus dem kritischen Wert $n_C(I)$, bei dem die Schichtabstandsänderung eintritt, und dem leicht abschätzbaren Flächenbedarf A_C der n -Alkylammoniumionen läßt sich die Kationendichte ξ in einfacher Weise nach Lagaly und Weiß (12) berechnen:

Die Äquivalentfläche A_e ist die Fläche, die einem einwertigen Kation

auf der Silicatoberfläche zur Verfügung steht:

$$A_e = \frac{a_o \times b_o}{2 \times \xi} ; \quad (1)$$

($a_o \times b_o$ ist die Fläche einer Elementarzelle und beträgt $46.5 \text{ \AA}^2$ für dioktaedrische, $49 \text{ \AA}^2$ für trioktaedrische Struktur; eine Elementarzelle enthält 2 Formeleinheiten.)

$$A_C = 1.26 \times n_C \times \begin{matrix} \text{Länge der} \\ \text{Alkylketten} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{Breite} \\ \text{Endgruppen} \end{matrix} + 14 ; \quad (2)$$

Bei einer bestimmten Kettenlänge, am Punkt $n_C(I)$, liegen die Alkylammoniumionen dicht gepackt in Einfachschicht zwischen den Silicatschichten, d.h. $A_C = A_e$;

$$\frac{A_C}{A_e} = 1 = \frac{1.26 \times n_C(I) \times 4.5 + 14}{23.3/\xi} ; \quad (3)$$

$$\xi = \frac{23.3}{5.67 \times n_C(I) + 14} ; \text{ (dioktaedrisch) } \quad (4)$$

Sind die Alkylketten so lang, daß sie eine dicht gepackte Doppelschicht bilden (Punkt $n_C(II)$), gilt:

$$A_C = 2 A_e ; \quad (5)$$

und analog zu (3) und (4):

$$\frac{A_C}{A_e} = 2 = \frac{5.67 \times n_C(II) + 14}{23.3/\xi} ; \quad (6)$$

$$\xi = \frac{2 \times 23.3}{5.67 \times n_C(II) + 14} ; \quad (7)$$

1.2.3. Uneinheitliche Ladungsverteilung

Die Bestimmung der Schichtladung bzw. Kationendichte nach Gleichung (4) oder (7) ist nur dann zulässig, wenn alle Silicatschichten die gleiche Schichtladung tragen. Nur in diesem Fall erhöht sich der Schichtabstand direkt von $13.6 \text{ \AA}$ auf $17.7 \text{ \AA}$ mit steigender C-Atomzahl und für beide Schichtabstände sind die (001)-Interferenzen scharf und integral, d.h. $d_{001} = 1 \times d_{001}$. Bei den meisten Smectiten treten, ähnlich wie in Abbildung 4 dargestellt, Zwischenwerte auf, deren (001)-Interferenzen verbreitert und nichtintegral sind, d.h. nicht für alle Werte von l gilt obige Bedingung.

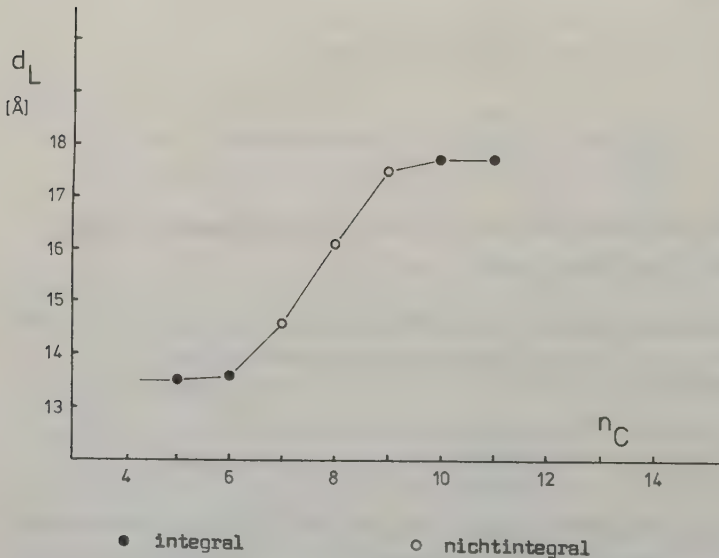


Abbildung 4: Übergangsbereich zwischen Einfach- und Doppelschicht bei uneinheitlicher Ladungsverteilung; (Beidellit-III).

Diese Erscheinung wird mit der Annahme einer uneinheitlichen Ladungsverteilung gedeutet (Lagaly, Weiß (12)). Die Kationendichte variiert von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum und wohl auch innerhalb der einzelnen Schichtzwischenräume zwischen einem unteren und oberen Grenzwert, wenn in den Kristalliten niedriger und höher geladene Silicatschichten unregelmäßig aufeinanderfolgen. Bis zum Punkt $n_C(I)$ schwankt lediglich die Packungsdichte der Einfachschichten, der Schichtabstand ist noch einheitlich $13.6 \text{ \AA}$. Mit zunehmender Kettenlänge (zwischen $n_C(I)$ und $n_C(I')$) bilden sich in den Schichtzwischenräumen mit der höchsten Kationendichte bereits Doppelschichten, während in denen mit kleinerer Kationendichte noch Einfachschichten vorliegen. Der prozentuale Anteil an Doppelschichten wird mit wachsender C-Zahl der Alkylketten immer größer, bis schließlich am Punkt $n_C(I')$ auch in den Schichtzwischenräumen mit der kleinsten Kationendichte Doppelschichten gebildet werden. Der Schichtabstand beträgt dann einheitlich $17.7 \text{ \AA}$ und die (001)-Folge wird integral. Der obere Grenzwert der Kationendichte wird durch Einsetzen von $n_C(I)$ in Gleichung (3) berechnet, der untere durch Einsetzen von $n_C(I')$.

Es ist außerdem möglich, aus den im Übergangsbereich gemessenen Schichtabständen den prozentualen Anteil Doppelschichten abzuschätzen (Abb. 5) und Ladungsverteilungskurven anzugeben (Abb. 6). (Stul, Mortier (13); Lagaly, Weiß (14, 15))

Die Ladungsverteilungskurve erhält man, indem den gemessenen Schichtabstandswerten zwischen Punkt $n_C(I)$ und $n_C(I')$ der prozentuale Doppelschichtanteil aus der Kurve der Abb. 5 und aus Tabelle 1 die zu jedem n_C -Wert gehörende Kationendichte zugeordnet wird. Aus den prozentualen Anteilen der jeweiligen Zwischenwerte der Kationendichte ergibt sich die

mittlere Kationendichte $\bar{\xi}$ (vergl. Tab. 2). Am Beispiel des Beidellit-III von Unterrupsroth/Rhön ist das Verfahren dargestellt.

Tabelle 1: Berechnung der Kationendichte ξ aus der kritischen Kettenlänge n_c nach Lagaly und Weiß (15)

n_c	Dioktaedrisch $A_e = 46.5 \text{ \AA}^2$		Trioktaedrisch $A_e = 49 \text{ \AA}^2$	
	Montmorillonit*	Beidellit	Montmorillonit*	Beidellit
6	0.51	0.49	0.53	0.51
7	0.46	0.43	0.48	0.47
8	0.42	0.39	0.44	0.42
9	0.39	0.36	0.41	0.38
10	0.36	0.33	0.38	0.36
11	0.33	0.31	0.35	0.32
12	0.31	0.28	0.33	0.31
13	0.29	0.27	0.31	0.28
14	0.28	0.25	0.29	0.26
15	0.26	0.24	0.28	0.25
16	0.25	0.22	0.26	0.24
17	0.24	0.21	0.25	0.22
18	0.23	0.20	0.24	0.21

* Korrigierte Werte für Teilchendurchmesser von 250 - 600 Å; kleine Plättchen haben etwas höhere Kationendichten als die nach Gl. (4) bzw. Gl. (7) berechneten Werte (Lagaly, Weiß (12)).

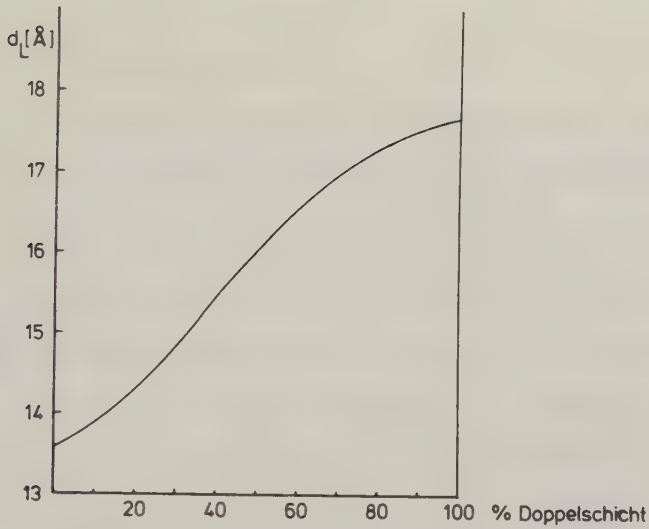


Abbildung 5: Zusammenhang zwischen Schichtabstand und Doppelschichtanteil bei n-Alkylammonium-Smectiten.

Tabelle 2: Ermittlung der Ladungsverteilung und der mittleren Kationendichte (Beidellit-III)

n_C	d_L [Å]	% Doppelschicht- anteil (Abb. 5)	Δ [%]	ξ (Tab. 1)	$\Sigma 100$ Schichten		
6	13.6	0	} } } } }	0.49	} } } } }		
7	14.6	26		26		0.43	0.46 x 26
8	16.1	51		25		0.39	0,41 x 25
9	17.5	88		37		0.36	0.375 x 37
10	17.7	100		12		0.33	0.345 x 12
						$\Sigma: 40.23$	
						$\bar{\xi} \approx 0.4$	

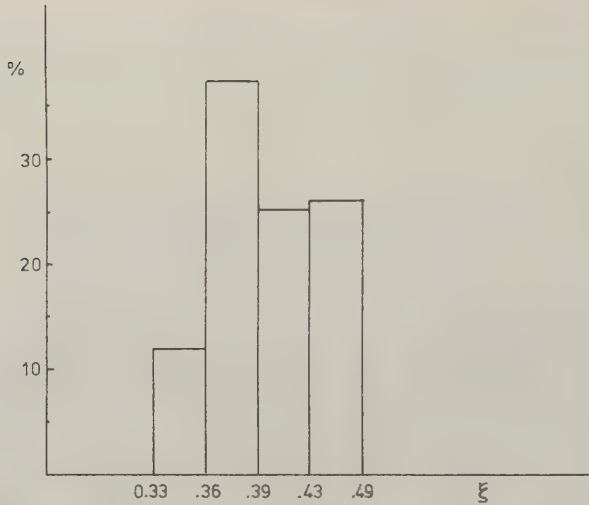


Abbildung 6: Ladungsverteilungskurve von Beidellit-III

In Tabelle 3 sind einige natürlich vorkommende Smectite aufgeführt, deren Kationendichte nach der Alkylammoniummethode bestimmt wurde (16, 17, 18).

Tabelle 3: Kationendichte verschiedener Smectite

Smectit	Grenzwerte der Kationendichte	$\bar{\xi}$ [Ladungen/FE]	$n_c I$	$n_c I'$
Hectorit (Hector, Calif.)	0.23 - 0.28	0.25	15	18
Bentonit (Mycobar 6)	0.24 - 0.31	0.27	12	17
Montmorillonit-II (Niederbayern)	0.23 - 0.33	0.27	12	18
Montmorillonit M 1 (Wyoming)	0.24 - 0.36	0.28	10	17
Montmorillonit (M 3 Cypern)	0.26 - 0.42	0.33	9	14
Beidellit B 18/4 (Unterrupproth)	0.27 - 0.49	0.35	7	13
Beidellit B III (U'roth)	0.36 - 0.49	0.40	6	9

1.3. Kolloidale Lösungen von Schichtsilicaten

1.3.1. Quellung, Peptisation

Niedrig geladene glimmerartige Schichtsilicate (Smectite) quellen in Wasser und in wässrigen Elektrolytlösungen. Das Quellungsverhalten wird entscheidend von der Art der Zwischenschichtkationen und von der Elektrolytkonzentration der Lösung beeinflusst. In Lösungen mittlerer und hoher Salzkonzentration bleibt die Quellung mit allen Zwischenschichtkationen auf die Ausbildung quasikristalliner Strukturen begrenzt.

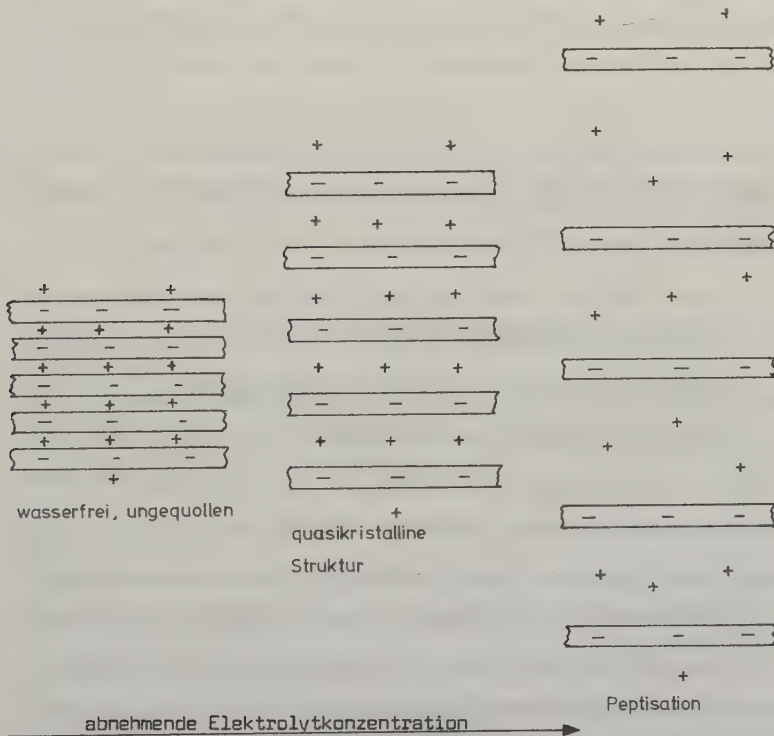


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Quellung und Peptisation eines Na-Smectits

Auch in verdünnten Elektrolytlösungen und in reinem Wasser bleiben die quasikristallinen Strukturen bei den meisten Zwischenschichtkationen erhalten, nur Li- und Na-Smectite, zum Teil auch K-Smectite, quellen gegen "unendlich", d.h. die einzelnen Silicatschichten gehen auf so große Abstände auseinander, daß sie praktisch frei beweglich werden (Peptisation). Derart peptisierte Smectite bilden kolloidale Lösungen (Sole), die über Jahre stabil bleiben.

Ursache für die Peptisation ist die Ausbildung ausgedehnter diffuser Kationenschichten ("diffuse Ionendoppelschicht") über den negativ geladenen Oberflächen der Silicatschichten. Höherwertige Kationen, z.B. Ca^{2+} , Al^{3+} , können im Gegensatz zu einwertigen Kationen nur sehr schwach ausgeprägte diffuse Ionenschichten bilden, deshalb ist die Peptisation blockiert. Ein Ca-Smectit kann jedoch über den Umweg einer Kationenaustauschreaktion (Ca^{2+} gegen 2Na^{+}) peptisiert werden. (Quellung und Peptisation werden in Teil II ausführlich behandelt)

1.3.2. Koagulation peptisierter Smectite

Erhöht man die Elektrolytkonzentration in einem stabilen Smectitsol über einen kritischen Wert, tritt Koagulation ein und der Smectit flockt aus. Die diffusen Ionenschichten über den Silicatplättchen werden bei hohem Salzgehalt komprimiert und zwei Teilchen können sich soweit nähern, daß die van-der-Waals-Anziehung zu bleibendem Kontakt führt. Einfachster Fall der Koagulation ist die parallele Aggregation der Plättchen (Flächen-Flächen-Wechselwirkung) zu größeren Schichtstapeln. Röntgenographisch werden an koagulierten Smectiten die gleichen Schichtabstände beobachtet wie bei der begrenzten Quellung. Eine Flächen-Flächen-Aggregation zwischen einzelnen Kristalliten kann nach

A. Weiß (22) auch durch Bänderbildung erfolgen, die besonders mit zweiwertigen Kationen stabile Aggregate ergibt (vergl. Abb. 8)

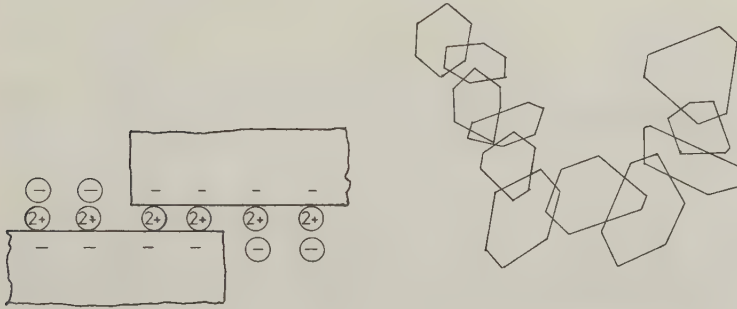


Abbildung 8: Verknüpfung von Smectitplättchen nach dem Bändermodell;

Neben der parallelen Aggregation spielen bei der Koagulation von Tonmineralen noch zwei andere Möglichkeiten eine Rolle, die von U. Hofmann (19) und von van Olphen (20; 21) eingehend untersucht wurden: die Kanten-Flächen-Wechselwirkung und die Kanten-Kanten-Wechselwirkung.

Für die Bindung von Kanten an Flächen wurde postuliert, daß die Kanten positiv geladen sind und direkt mit den negativ geladenen Flächen in Wechselwirkung treten (Schofield, Samson (23); van Olphen (20)).

U. Hofmann (19, 24) nahm dagegen eine negative Aufladung der Kanten und eine der DLVO-Theorie unterliegende Wechselwirkung mit den Flächen an. Das Problem wird auf S. 102 näher behandelt. Die Protonen sind potentialbestimmende Ionen für die Kanten, so daß je nach pH-Wert eine

direkte Wechselwirkung nach Abb. 9a) oder eine über Kationen nach Abb. 9b) erfolgt. Die Aggregation nach a) wäre als Heterokoagulation zu bezeichnen.

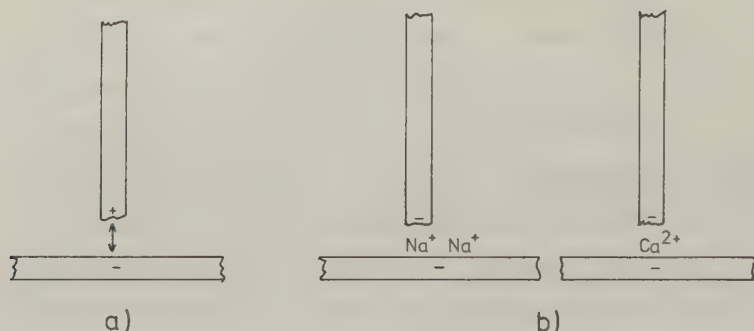


Abbildung 9: Kanten-Flächen-Wechselwirkung, schematisch;

a) positive Kanten (Heterokoagulation)

b) negative Kanten

Von besonderer Bedeutung sowohl für die Flächen-Flächen- wie auch für die Flächen-Kanten-Wechselwirkung sind die außerordentlich geringen Aktivitäten der an den Flächen gebundenen zweiwertigen Ionen und des Kaliums, die weit über den reinen Ladungseffekt der DLVO-Theorie hinausgehen (U. Hofmann (19)). Suspensionen mit Kanten-Flächen verknüpften Teilchen zeigen höhere Viskosität (van Olphen (21)) und ein größeres Sedimentvolumen (Hofmann, Fahn, Weiß (24)) als Suspensionen mit parallel orientierten Plättchen.

Die Koagulation unter Kanten-Kanten-Verknüpfung sollte besonders am isoelektrischen Punkt der Kanten (pH-abhängig!) begünstigt sein, weil dann keine abstoßenden diffusen Ionenschichten über den Prismenflächen vorhanden sind.

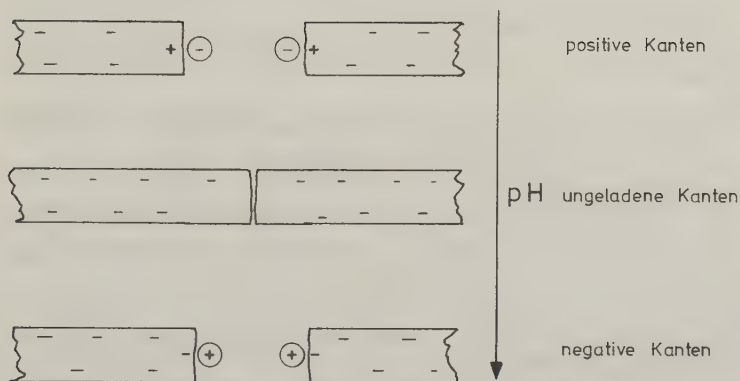


Abbildung 10: Kanten-Kanten-Wechselwirkung in Abhängigkeit vom pH-Wert der Suspension.

Die Anwendung der DLVO-Theorie auf das Koagulationsverhalten von Tonmineralen bezieht sich bisher fast ausschließlich auf die Flächen-Flächen-Wechselwirkung, da hier ein fast ideales Modell für geladene, unendlich ausgedehnte parallele Flächen vorliegt. Der Modellcharakter der Schichtsilicate für die Kolloidchemie wird durch das gleichzeitige Auftreten von negativ und positiv geladenen Bereichen an einem Teilchen jedoch eingeschränkt, denn die reine Flächen-Flächen-Wechselwirkung ohne Nebeneffekte wird sich selten verwirklichen lassen. Die Kanten-Flächen-Wechselwirkung kann durch Zugabe geeigneter Anionen, die bevorzugt an den Kanten gebunden werden, weitgehend verhindert werden. Solche Anionen sind z.B. Pyrophosphationen oder Polymetaphosphationen ("Calgon"), die als Peptisationsmittel auch technisch verwendet werden.

1.3.3. Nachweis isolierter Silicatschichten in Suspension

Zur Frage, ob in einer elektrolytfreien Na- oder Li-Montmorillonit-Suspension tatsächlich weit voneinander entfernte, isolierte Silicat-schichten vorkommen, gibt es in der Literatur zahlreiche Untersuchun-gen. Die nach verschiedenen Methoden vorgenommenen Messungen von Norrisch (8; Schichtabstand), von Warkentin, Bolt, Miller (25; Quel-lungsdruck an Montmorillonitpasten), von Shainberg, Kaisermann (26; negative Adsorption), von Shainberg, Otoh (27; Viskosität) und von Banin, Lahav (28; Lichtstreuung) kommen alle zu dem Ergebnis, daß sich Li- und Na-Montmorillonite in elektrolytfreier Suspension in einzelne, 10 Å dicke Schichten aufteilen, während andere, vor allem zweiwertige Zwischenschichtkationen zur Bildung dickerer Schichtstapel (Tactoide) führen.

Auch bei vorsichtiger Beurteilung dieser Arbeiten ist es sicher eine Tatsache, daß in kolloidalen Li- und Na-Montmorillonitlösungen die dünnsten Tactoide vorkommen; es ist aber nicht auszuschließen, daß teilweise noch dickere Schichtpakete aus mehreren Silicatschichten vorliegen. Daneben hat man auch noch mit T-förmigen, über Kanten-Flächen verknüpften Aggregaten zu rechnen.

2. Experimentelle Möglichkeiten zur Untersuchung der Koagulation unterschiedlich geladener Schichtsilicate

Mischt man die Suspensionen zweier unterschiedlich hoch geladener Smectite, in denen die Silicatschichten vollständig voneinander gelöst sind (diffuse Ionendoppelschichtstruktur) und koaguliert durch Zugabe von Neutralsalz, so interessieren vor allem zwei Fragen:

1) Wie wirkt sich die unterschiedliche Schichtladung auf die Stabilität der Mischsuspension im Vergleich zu den Suspensionen der Ausgangssmectite aus?

2) Wie sieht die Schichtfolge in den neu gebildeten Tactoiden aus?

Die Schichten können sich unter Rückbildung der Ausgangskomponenten separieren oder es können Mischkristalle mit neuer Ladungsverteilung entstehen.

2.1. Stabilitätskriterium: Messung der Koagulationskonzentration

Zur Beantwortung der ersten Frage muß die kritische Koagulationskonzentration der Suspension bestimmt werden. Sie gibt an, bei welcher Mindestelektrolytkonzentration (genauer: Gegenionenkonzentration) es zur Koagulation kommt und ist in erster Näherung ein Maß für die Stabilität einer Suspension. Eine hohe Koagulationskonzentration bedeutet, daß viel Neutralsalz zugegeben werden muß, um die kolloidal dispergierten Teilchen auszuflocken, d.h. die Koagulationskonzentration ist der Stabilität eines kolloidalen Systems direkt proportional. Die Koagulation kann beobachtet werden, wenn sich bestimmte physikalische Eigenschaften, z.B. Sedimentationsgeschwindigkeit, optische Dichte oder Viskosität, einer Suspension bei Beginn der Teilchenaggregation im

Vergleich zum stabilen Ausgangszustand ändern. In dieser Arbeit wurden zwei Methoden angewendet: die direkte Beobachtung der Flockung im Reagenzglas und die Messung der Änderung der optischen Dichte am Photometer.

2.1.1. Direkte Bestimmung der Koagulationskonzentration (Flockungstest)

In einer Reihe von Reagenzgläsern werden zu jeweils 5 ml Suspension 5 ml Elektrolytlösung steigender Konzentration zugegeben. Nach einer willkürlich festgelegten Zeit kann man beobachten, bei welcher Salzkonzentration die Koagulation eingesetzt hat, da ein koaguliertes System normalerweise ausflockt und sich absetzt. Durch Wiederholung in einem engeren Konzentrationsbereich mit kleineren Schritten bei der Erhöhung der Salzkonzentration läßt sich die Koagulationskonzentration sehr genau festlegen. Diese Koagulationskonzentrationen sind relative Werte, die sich zwar zum Vergleich verschiedener Smectitsuspensionen gut eignen, die aber meist von den kritischen Koagulationskonzentrationen bei Beginn schneller Koagulation abweichen, die man aus photometrischen Messungen gewinnt.

2.1.2. Photometrische Bestimmung der Koagulationskonzentration

Obwohl die Bestimmung relativer Koagulationskonzentrationen nach der eben genannten Methode völlig ausreicht, um Stabilitätsunterschiede zwischen Mischsuspensionen und Ausgangssuspensionen festzustellen, interessieren daneben auch die "absoluten" kritischen Koagulationskonzentrationen des verwendeten Beidellits und Montmorillonits, die nach der Methode von Reerink, Overbeek (4) aus der photometrisch gemessenen Änderung der optischen Dichte erhalten werden können.

Meist wird die optische Dichte oder Trübung τ einer Dispersion ($\tau = 2.303 E$; E = Extinktion) nach dem Rayleigh'schen Gesetz der Zahl N der Teilchen und dem Quadrat des Volumens V der Teilchen direkt proportional angesetzt:

$$\tau = k \times N \times V^2 ; \text{ (Rayleigh-Gesetz) } \quad (8)$$

k : Proportionalitätskonstante

Während des Koagulationsvorgangs nimmt zwar die Teilchenzahl durch Aggregation ab, aber das Volumen der einzelnen Partikel wird größer und deshalb nimmt τ bzw. E bei beginnender Koagulation zu. Die Anfangsneigung der Extinktionszunahme $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{t=0}$ nimmt mit steigender Elektrolytkonzentration so lange zu, bis die durch eine Aktivierungsenergie verzögerte Koagulation in schnelle Koagulation übergeht (Aktivierungsenergie gleich Null, vergl. S. 85). $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{t=0}$ bleibt dann bei weiter steigender Salzkonzentration konstant. Reerink und Overbeek konnten zeigen, daß der Logarithmus der reziproken Extinktionszunahme, also $\log \left(\frac{dt}{dE}\right)_{t=0}$ linear vom Logarithmus der Elektrolytkonzentration $\log c_e$ abhängt. Die kritische Koagulationskonzentration wird dann graphisch ermittelt: man trägt $\log \left(\frac{dt}{dE}\right)_{t=0}$ gegen $\log c_e$ auf und erhält zwei Geraden. Der Schnittpunkt der beiden Geraden ergibt die kritische Konzentration. (vergl. Abb. 11)

Da das Rayleigh'sche Gesetz streng nur für kugelförmige Teilchen gilt, deren Durchmesser kleiner ist als ein Zehntel der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, ist die Anwendbarkeit der photometrischen Methode für plättchenförmige Smectitteilchen nicht uneingeschränkt zulässig. Außerdem führen die verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten bei Schichtsilicaten vermutlich zu Überlagerungen im $\log \left(\frac{dt}{dE}\right)_{t=0} / \log c_e$ -Diagramm, so daß die kritische Koagulationskonzentration nicht immer so eindeutig zu finden sein wird, wie es in Abb. 11 idealisiert gezeigt ist.

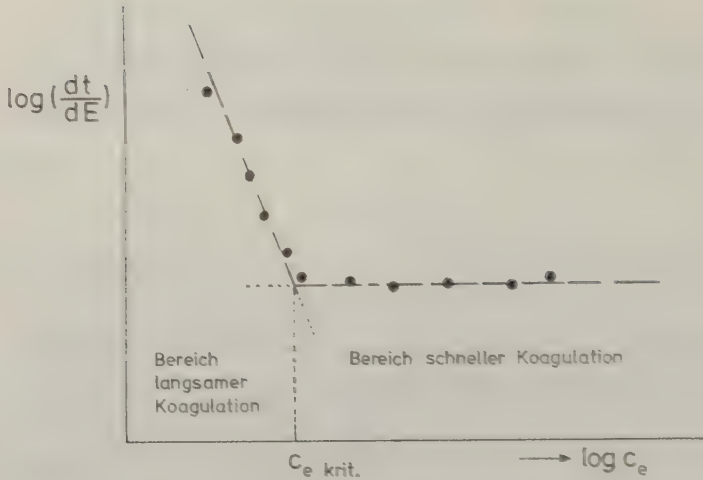


Abbildung 11: Graphische Bestimmung der kritischen Koagulationskonzentration, schematisch

2.2. Bestimmung der Schichtladung und Ladungsverteilung

Zur Untersuchung des zweiten Fragenkomplexes bietet die Alkylammoniummethode eine Möglichkeit, die Verteilung der hoch- und niedriggeladenen Schichten im Koagulat zu bestimmen und den Prozeß der Koagulation gewissermaßen zurückzuverfolgen. Dazu werden die Zwischenschichtkationen gegen n-Alkylammoniumionen verschiedener C-Kettenlänge ausgetauscht und Schichtladung und Ladungsverteilung bestimmt (vergl. S. 12-16).

Mit der gleichen Methode kann auch untersucht werden, welchen Einfluß unterschiedliche Flockungsbedingungen, z.B. sehr schnelle oder sehr langsame Erhöhung der Neutralsalzkonzentration, auf die Aggregation der Schichten haben. So konnten Lagaly und Weiß schon in frü-

heren Arbeiten (16, 29, 30) drei Möglichkeiten der Koagulation unterschiedlich hoch geladener Smectitschichten nachweisen:

- 1) Trennung in hoch- und niedriggeladene Schichtpakete;
- 2) Schichtpakete mit statistischer Folge hoch- und niedriggeladener Schichten;
- 3) Schichtpakete mit Überstruktur, d.h. regelmäßige Folge hoch- und niedriggeladener Schichten.

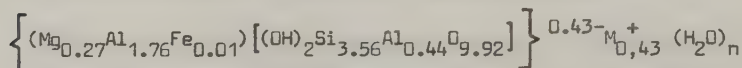
Grundvoraussetzung für solche Untersuchungen ist, daß in den stabilen Na-Smectitsuspensionen tatsächlich isolierte, frei bewegliche Silicatschichten vorliegen.

3. Einzelheiten der Experimente

3.1. Verwendete Schichtsilicate

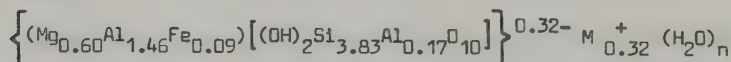
Die Untersuchungen wurden vorwiegend an zwei Smectiten durchgeführt: Beidellit von Unterrupsroth/Rhön ("B 18/4") und Montmorillonit von Upton/Wyoming ("M 1"; Wards Nr. 1250). Daneben fand noch ein Montmorillonit von Cypern ("M 3") für Vergleiche bei den Koagulationstests Verwendung.

Von Mehler (31) wurde anhand einer besonders reinen Probe des schwach rosafarbenen Beidellits folgende Zusammensetzung ermittelt:



Später gesammelte Proben unterschieden sich von dieser deutlich in der Ladungsverteilung und der mittleren Kationendichte. Bei dem für die Untersuchungen in dieser Arbeit benutzten Beidellit B 18/4 beträgt die mittlere Kationendichte $\bar{\xi} = 0.35$ (Ladungen/FE), die unteren und oberen Grenzwerte sind 0.27 und 0.49. Die Ladungsverteilung ist in Abb. 12a) dargestellt.

Als typische Zusammensetzung eines Wyoming Montmorillonits wird die Formel



angegeben (Ross, Hendricks (32)). Die Bestimmung der Ladungsverteilung (Abb. 12b) des Montmorillonits M 1 ergab eine mittlere Kationendichte von $\bar{\xi} = 0.28$ (Ladungen/FE) und Grenzwerte von 0.24 und 0.36 (Ladungen/FE).

Es wurde jeweils eine grobe Fraktion (Fraktion 1, äquivalenter Teilchendurchmesser $> 0.1 \mu$) und eine feine Fraktion (Fraktion 2, äquivalenter Teilchendurchmesser $< 0.1 \mu$) untersucht (vergl. S. 34). Die

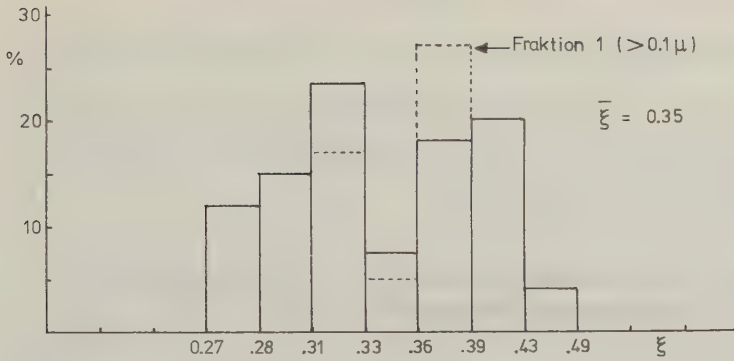


Abbildung 12a: Ladungsverteilung von Beidellit B 18/4

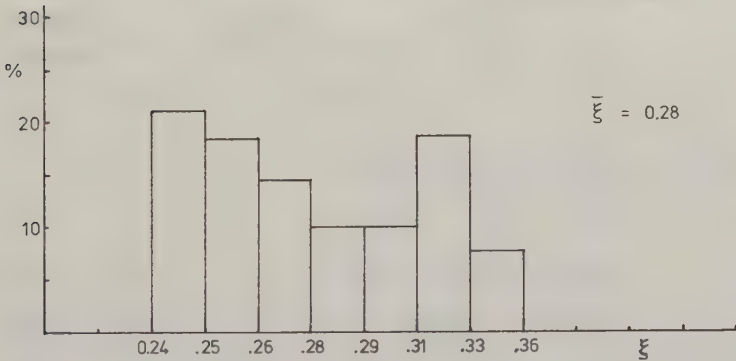


Abbildung 12b: Ladungsverteilung von Montmorillonit M 1

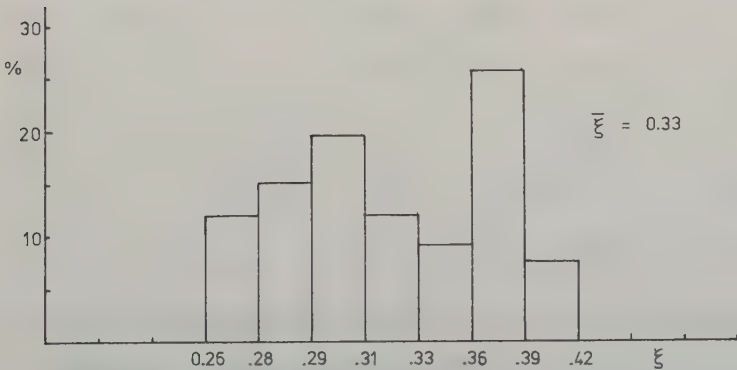


Abbildung 12c: Ladungsverteilung von Montmorillonit M 3

Alkylammoniumderivate der groben Fraktion des Beidellits hatten bei $n_C = 9$ und $n_C = 10$ etwas höhere Schichtabstände als die der feinen Fraktion und dadurch eine etwas andere Ladungsverteilung (gestrichelte Linie in Abb. 12a und Abb. 13).

Tabelle 4: Schichtabstände und prozentuale Doppelschichtanteile der verwendeten Alkylammonium-Smectite

n_C	Beidellit B 18/4 Fraktion 2		Montmorillonit M 1		Montmorillonit M 3	
	in Klammern: Fraktion 1					
	d (Å)	% Doppel-schichten	d (Å)	% Doppel-schichten	d (Å)	% Doppel-schichten
6	13.4	0	13.4	0	13.5	0
7	13.7	4	13.4	0	13.5	0
8	14.5	24	13.4	0	13.6	0
9	15.6(16.1)	42(51)	13.5	0	13.8	7.5
10	16.0(16.4)	49.5(56)	13.6	0	15.0	33
11	17.1	73	13.8	7.5	15.6	42
12	17.5	88	14.6	26	16.3	54
13	17.7	100	15.2	36	17.1	73
14	18.2		15.8	46	17.5	88
15			16.6	60.5	17.7	100
16	19.7		17.3	79	17.7	100
17			17.7	100		
18	21.3		18.0			

Beim Montmorillonit lagen die Unterschiede der Schichtabstände zwischen Fraktion 1 und Fraktion 2 im Bereich der Meßgenauigkeit. Mengenmäßig hatte der M 1 einen geringeren Anteil an der groben Fraktion als der B 18/4.

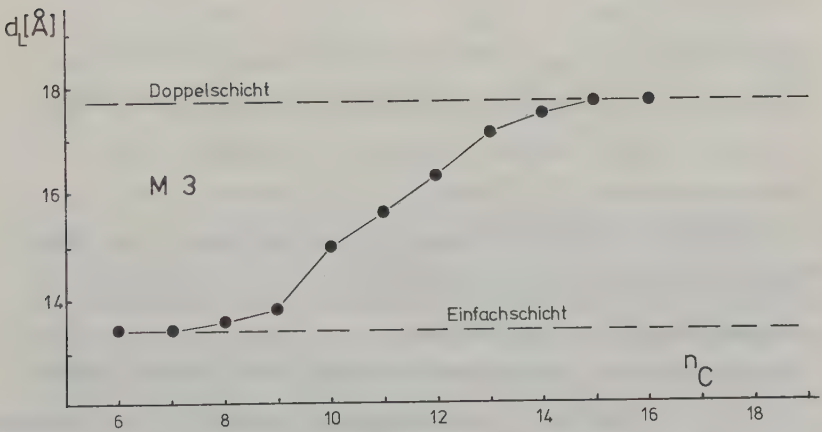
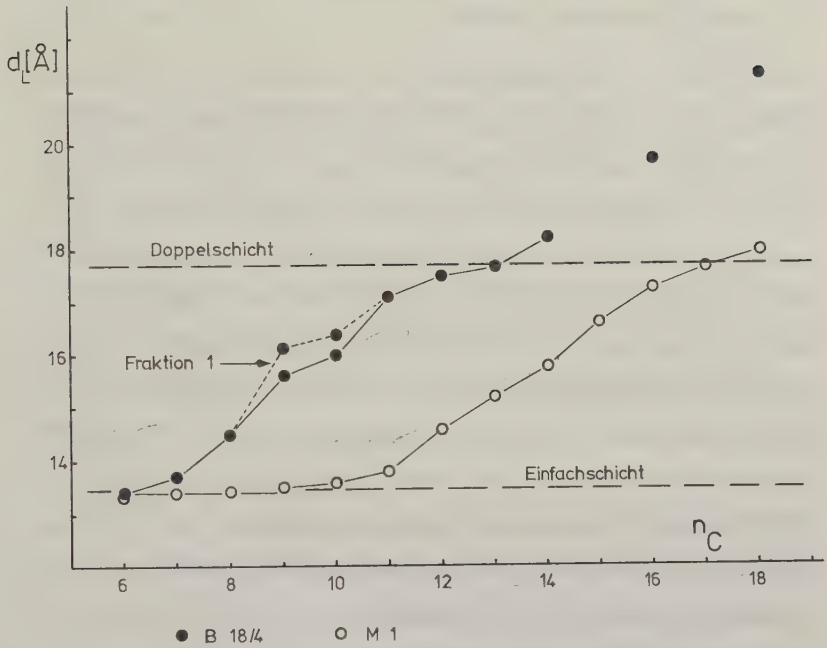


Abbildung 13: Schichtabstände der Alkylammoniumderivate von B 18/4, M 1 und M 3

3.2. Herstellung der Na-Smectite

In den natürlich vorkommenden Smectiten sind vorwiegend Ca-Ionen als Zwischenschichtkationen gebunden. Um optimale Dispergierbarkeit zu erreichen, müssen die Ca-Ionen quantitativ gegen Na- oder Li-Ionen ausgetauscht und Verunreinigungen wie organische Stoffe (Proteine, Huminstoffe), Eisenoxid und grobkörnige Anteile (Quarz) entfernt werden. Die organischen Anteile wurden mit H_2O_2 in der Hitze zerstört, Eisenoxid wurde nach der Na-Dithionit-Citrat-Methode nach Mehra, Jackson (33) entfernt, grobkörnige Verunreinigungen wurden durch einfache Sedimentation abgeschieden. Reinigung und Na-Eintausch wurden in 5 Schritten durchgeführt:

- 1) Entfernung von Eisenoxid und organischem Material
- 2) Austausch der Zwischenschichtkationen gegen Na -Ionen
- 3) Entfernung von grobkörnigen Teilchen
- 4) Dialyse, Entfernung des überschüssigen NaCl
- 5) Gefriertrocknung

Die Eisenextraktion nach der Dithionit-Citrat-Methode wird in einer mit $NaHCO_3$ auf pH 7.3 gepufferten Lösung durchgeführt. Das Fe^{3+} des Fe_2O_3 wird zu Fe^{2+} reduziert (Graufärbung der Suspension), durch Citrat komplexiert und ausgewaschen. Anschließend kurze Behandlung mit verdünnter Salzsäure dient zur Auflösung von eventuell gebildetem FeS. Es wurde mit den von Mehra/Jackson angegebenen Lösungen und Reagenzien (Fa.Merck p.A.) gearbeitet:

Citratpuffer: 115.2 g Na-Citrat, 8.4 g $NaHCO_3$, 70 g NaCl in 1 l Wasser
lösen und mit Citronensäure oder NaOH auf pH 7.3 einstellen;

HCl-Lösung : 0.05 N HCl-Lösung + 1 N NaCl-Lösung im Verhältnis 1:1;

H_2O_2 -Lösung : 125 ml 30% H_2O_2 + 375 ml 0.5 N Na-Acetat-Lösung;

10 g des gemahlenden, luftgetrockneten Rohtons in 100 ml Wasser wurden mit 125 ml Citratpuffer auf 75 °C erhitzt. Nach Zugabe von 2 g Na-Dithionit und nach 15 min. Rühren bei 70 °C wurde zentrifugiert und der Bodensatz zweimal mit 100 ml HCl-Lösung gewaschen. Diese Behandlung wurde wiederholt. Danach wurde in 500 ml H₂O₂-Lösung suspendiert, eine halbe Stunde auf 70 °C erhitzt und anschließend zweimal mit 100 ml 0,5 N NaCl-Lösung gewaschen.

Der Montmorillonit wurde während der Dithionit-Behandlung grau, der Beidellit fast völlig weiß. Nach mehrmaligem Waschen mit NaCl-Lösungen nahmen beide Tone wieder ihre ursprüngliche hellgrüne bzw. hellrosa Färbung an.

Zum vollständigen Na-Eintausch wurden die Tone fünfmal einen Tag in 100 ml 1 N NaCl gerührt, zentrifugiert und erneut in 100 ml 1 N NaCl-Lösung aufgeschlämmt. Nach dreimaligem Waschen mit entionisiertem Wasser blieben die Tone bereits im Überstand der Zentrifugenbecher peptisiert. Zur Sedimentation grobkörniger Anteile wurden sie in 1l-Standzylindern dispergiert und über Nacht stehen gelassen. Tonmineralteilchen mit einem äquivalenten Stokesdurchmesser von 2 µ benötigen bei der Sedimentation im Schwerfeld für eine Fallhöhe von 10 cm 7 h 46 min* bei 20 °C (Tanner/ Jackson (34)).

- - - - -

* Berechnung der Sedimentationszeit im Schwerfeld nach Tanner/Jackson (34)

Aus dem Stokes'schen Gesetz läßt sich die Fallzeit t kugelförmiger Teilchen berechnen, wenn die Fallhöhe h, die Viskosität η der Dispersionsflüssigkeit, der Durchmesser D der Teilchen und die Dichtedifferenz Δs zwischen Teilchen und Flüssigkeit bekannt sind.

$$t = \frac{h \times \eta \times 18}{\Delta s \times g} \times \frac{1}{D^2} = \frac{k}{D^2} ; \quad (9)$$

g = Erdbeschleunigung

$$\log t = \log k - 2 \log D ; \quad (10)$$

Aus den Nomogrammen von Tanner/ Jackson, log t gegen log D, kann t bei einer Fallhöhe von 1 cm direkt für verschieden große Teilchen und für verschiedene Temperaturen abgelesen werden.

Nach 31 Stunden sollten sich in einem 40 cm hohen Standzylinder in der überstehenden Suspension nur noch Teilchen $< 2\mu$ befinden. Diese Suspension wurde dekantiert und in Dialyseschläuche (Fa. Kalle, Wiesbaden) gefüllt. Das zur Dialyse benutzte entionisierte Wasser hatte eine Leitfähigkeit von $1 - 2 \times 10^{-6}$ Siemens und wurde täglich zweimal erneuert. Nach etwa einer Woche war die Dialyse beendet, und die NaCl-freien Suspensionen wurden über Membranfilter, Porendurchmesser 0.8μ (Fa. Sartorius, Göttingen) abfiltriert. Die Filtration geht sehr langsam, weil die plättchenförmigen Teilchen den Filter schnell verstopfen. Es ist daher zweckmäßig, immer nur kleine Suspensionsmengen über große Filter abzusaugen. Die noch feuchten Filterkuchen wurden gefriergetrocknet.

3.3. Fraktionierung

Zur Beobachtung des Koagulationsverhaltens von kolloidalen Lösungen ist es von Vorteil, wenn die eigentliche Koagulation nicht durch Sedimentation größerer Teilchen überlagert wird. Die bereits von grobkörnigen Anteilen befreiten Tone setzten sich bei längerem Stehen noch teilweise ab: in den Suspensionen bildeten sich Schichtungen zunehmender Trübung und ein Bodensatz.

Durch geeignete Zentrifugation solcher Suspensionen ist es möglich, feinteilige Smectitfraktionen zu erhalten, die völlig stabile Sole bilden. In Anlehnung an die Vorschriften von H. Tributh (35) zur Korngrößenanalyse von Böden wurden zwei Fraktionen hergestellt: eine grobe Fraktion mit Teilchen $> 0.1\mu$ äquivalenter Stokes-Durchmesser (Fraktion 1) und eine feine Fraktion mit Teilchen $< 0.1\mu$ äquivalenter Stokes-Durchmesser (Fraktion 2). Die gut dispergierten Suspensionen (5 g/l) wurden bis 5 cm unter den Rand in 250 ml-Zentrifugengläser einer Junior-Christ III Zentrifuge gefüllt und mit 3000 U/min bei 34°C

1 h 34 min zentrifugiert. Die Zentrifugationszeit wurde den Nomogrammen für Tonzentrifugationen von Tanner/Jackson (34) entnommen.* Im Überstand befinden sich nach der Zentrifugation nur Teilchen $< 0.1\mu$, im Bodensatz alle Teilchen $> 0.1\mu$, aber auch noch kleinere Teilchen. Der Bodensatz wurde daher unter gleichen Bedingungen sofort neu dispergiert und zentrifugiert, bis der Überstand nur noch sehr schwach trüb war. Ein vollständiges Auswaschen der feinen Fraktion war zeitlich zu aufwendig. Beide Fraktionen wurden gesammelt, über Membranfilter abgesaugt und gefriergetrocknet.

3.4. Bestimmung der Koagulationskonzentrationen

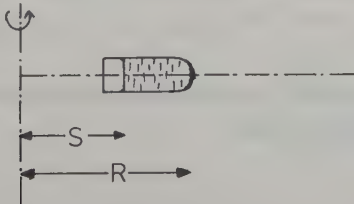
Für beide Methoden zur Bestimmung der Koagulationskonzentration wurden die Suspensionen in gleicher Weise hergestellt. Der lufttrockene Na-Smectit wurde nach Einwaage mit der gewünschten Menge Wasser oder Na-Diphosphatlösung suspendiert. Um gute Aufteilung zu erreichen, wurden die Suspensionen mindestens 24 Stunden unter mehrmaligem Umrühren stehen gelassen und erst dann zur Messung verwendet. Bei gleicher Tonkonzentration (meist 0.25 mg/ml) waren die Suspensionen der Fraktion 1 stark trüb, die der Fraktion 2 schwach trüb.

- - - - -

* Zum Ablesen der Zentrifugationszeit t aus den Nomogrammen muß lediglich der $\log \left(\frac{R}{S} \right)$ bekannt sein.

R: Abstand Drehachse - Becherboden

S: Abstand Drehachse - Flüssigkeitsoberfläche



3.4.1. Durchführung des Flockungstests

Für jede Testserie wurden zwei Reihen Reagenzgläser bereitgestellt: in die erste Reihe wurden je 5 ml der elektrolytfreien oder der $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -haltigen Suspension pipettiert, in die zweite Reihe je 5 ml NaCl-Lösung mit von Glas zu Glas steigender, genau bekannter Konzentration. Zum Vermischen wurde die Salzlösung zur Suspension gegossen und die Mischung noch zweimal von einem Glas zum anderen gespült. Sowohl die Konzentration der Suspension als auch die der Elektrolytlösung werden bei diesem Vorgang auf die Hälfte des Ausgangswertes gebracht. 24 Stunden nach Salzzugabe wurde notiert, bei welcher NaCl-Konzentration die Suspension geflockt war und sich abgesetzt hatte. Kürzere Zeiten hatten nicht reproduzierbare Ergebnisse gebracht.

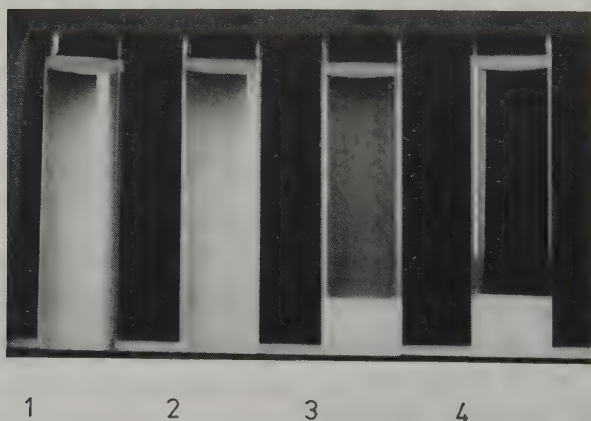


Abbildung 14: Flockungstest

1 und 2: stabiles Sol

3 : stabiles Sol über geflocktem Bodensatz

4 : völlige Flockung

Meistens war innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches über einem deutlich geflockten Bodensatz noch eine stabile Suspension zu beobachten (vergl. Abb. 14). Diese Erscheinung wurde bei den Angaben der Koagulationskonzentrationen berücksichtigt: der untere Wert ist die kleinste Salzkonzentration, bei der die Bodensatzbildung einsetzt, der obere Wert die kleinste Konzentration völliger Flockung mit klarer überstehender Lösung. Die Koagulation der grobteiligen Fraktion 1 ließ sich sehr gut und genau verfolgen, da sich koagulierte Proben immer scharf abgesetzt hatten. Die feinteilige Fraktion 2 ließ nur eine etwas weniger genaue Beobachtung zu, weil die Suspensionen bei der verwendeten Konzentration (0.25 mg/ml) sehr schwach trüb waren, und weil die koagulierten Proben nur teilweise oder gar nicht mehr innerhalb von 24 h sedimentierten. Es war dann lediglich eine feine Strukturierung im Vergleich zu stabilen Suspensionen zu erkennen.

3.4.2. Photometrische Messungen

Es stand ein Zeiss "Spektralphotometer DMR 10" zur Verfügung. Gemessen wurde bei $\lambda = 400 \text{ nm}$, in 3 ml Quarzküvetten von 1 cm optischer Länge. Der Nullabgleich erfolgte gegen Wasser. Da die Bedingung des Rayleigh'schen Gesetzes (Teilchendurchmesser $< 0.1\lambda$) nur für die feinteilige Fraktion 2 näherungsweise zutraf, wurde nur diese Fraktion photometrisch untersucht. Die Smectitkonzentration betrug 0.25 mg/ml. Abb. 15 zeigt, daß bei dieser Konzentration noch ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und optischer Durchlässigkeit bzw. Extinktion besteht (Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes).

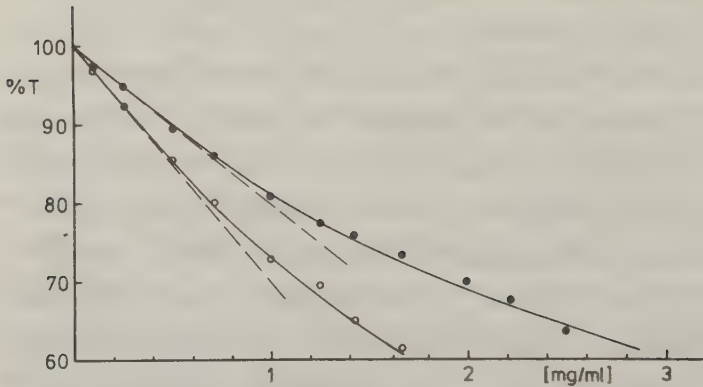


Abbildung 15: Optische Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Smectitkonzentration; $\lambda = 400 \text{ nm}$

• Na - B 18/4, Fraktion 2

○ Na - M 1, Fraktion 2

Bereitung von Suspension und Salzlösung geschah in gleicher Weise wie beim Flockungstest. Unmittelbar nach Vermischung im Reagenzglas wurde die Küvette gefüllt und die Extinktionszunahme gemessen. Im Bereich langsamer Koagulation bei niedrigen Salzkonzentrationen konnte die Anfangsneigung $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{t=0}$ gut aus den vom Schreiber des Gerätes aufgezeichneten Kurven extrapoliert werden (vergl. Abb. 16). Bei Erreichen der kritischen Koagulationskonzentration war dies nicht mehr möglich, weil die Extinktionszunahme schon nach einigen Sekunden beendet war und die Messung frühestens 15 sec nach Elektrolytzugabe begonnen werden konnte. Die angegebenen "kritischen" Koagulationskonzentrationen sind daher sehr ungenau und beziehen sich auf diejenigen kleinsten Salzkonzentrationen, bei denen nach 30 sec keine Extinktionszunahme mehr erfolgte.

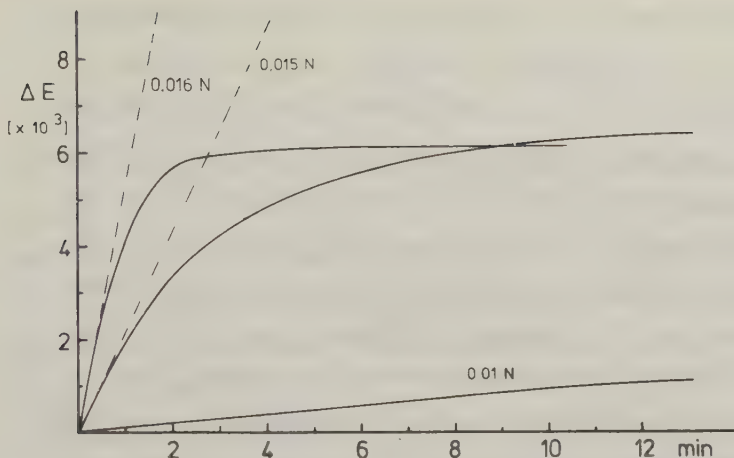


Abbildung 16: Extinktionszunahme im Bereich langsamer Koagulation
(B 18/4 Fraktion 2; 0.25 mg/ml; ohne Phosphat; $\lambda = 400 \text{ nm}$)

3.5. Herstellung der Alkylammonium-Smectite

Der Austausch der Zwischenschichtkationen vollzieht sich nach folgender Gleichung: $\text{Na-Smectit} + \text{R-NH}_3^+ \xrightleftharpoons{65^\circ\text{C}} \text{R-NH}_3\text{-Smectit} + \text{Na}^+$; mit $\text{R-NH}_3^+ = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$; $n = 6, 7, 8, \dots, 16, 18$.

Die wässrig-äthanolischen Alkylammoniumchloridlösungen wurden durch potentiometrische Titration der Amine (Merck, Fluka, puriss.) mit verdünnter Salzsäure bei 65°C hergestellt, $\text{pH} \approx 6.5$. Die Konzentrationen waren für $n = 6$ und 7 2 N ; für $n = 8-10$ 0.5 N ; für $n = 11-16$ 0.1 N und für $n = 17$ und 18 0.05 N . Zum quantitativen Austausch wurden die durch Elektrolyt geflockten Smectitproben mit den Alkylammoniumchloridlösungen versetzt, in Rollrandgläsern verschlossen und 24 h bei 65°C aufbewahrt. Nach Dekantieren und einmaligem Waschen mit Wasser wurde die gleiche Menge Alkylammoniumchloridlösung noch

einmal zugegeben und wieder 24 h bei 65 °C verschlossen gehalten. Auf 100 mg Ton Trockengewicht kamen etwa 2-3 ml Alkylammoniumchloridlösung (1 ml für $n < 10$). Zur Entfernung von überschüssigem Reagenz wurde danach sorgfältig ausgewaschen: fünfmal mit Äthanol/Wassermischung 80:20, fünfmal mit Äthanol/Wassermischung 50:50 und die längerkettigen ($n > 12$) Alkylammoniumchloride noch weitere fünf Mal mit der 80:20 Mischung. Die an der Luft getrockneten Proben wurden im Achatmörser fein verrieben und im Ölpumpenvakuum bei 65 °C über Nacht aufbewahrt. Dann wurden sie noch einmal verrieben, in 0.5 mm Markröhrchen gefüllt und 24 h bei 65 °C im Hochvakuum ($p < 0.01$ Torr) getrocknet. Nach Entnahme aus dem Vakuum wurden die Röhrchen sofort zugeschmolzen. Für die Röntgenaufnahmen wurden große Debye-Scherrer-Kammern (Radius 57.3 mm) verwendet; Belichtungszeit am Punktfokus etwa 2 Stunden bei 30 KV, 18 mA; Cu K_{α} -Strahlung.

Die "mechanischen Mischungen" aus Beidellit und Montmorillonit wurden durch Verreiben gleicher Mengen der einmal getrockneten Alkylammoniumderivate von Beidellit und Montmorillonit und anschließendes Abfüllen in Markröhrchen hergestellt.

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1. Kritische Koagulationskonzentrationen

Nach den beschriebenen zwei Methoden wurden unter jeweils gleichen Bedingungen die Koagulationskonzentrationen von Na-Beidellit und Na-Montmorillonit und deren Mischung bestimmt. Dabei war besonderer Wert auf die völlig gleichartige Vorbehandlung beider Smectite hinsichtlich Eisenentfernung, Na-Eintausch, Fraktionierung etc. gelegt worden.

Es wurde gefunden, daß:

- 1) die Montmorillonit-Suspensionen ausnahmslos deutlich höhere Koagulationskonzentrationen hatten als die entsprechenden Beidellit-Suspensionen;
- 2) phosphathaltige Suspensionen etwa 30-fach höhere Koagulationskonzentrationen als die entsprechenden phosphatfreien Suspensionen hatten;
- 3) die Mischsuspension im Vergleich zu den reinen Beidellit- und Montmorillonit-Suspensionen nicht destabilisiert waren;
- 4) keine Abhängigkeit der Koagulationskonzentration von Korngröße und Konzentration der Smectite bestand.

4.1.1. Koagulationskonzentrationen aus dem Flockungstest

In Tabelle 5 sind die Koagulationskonzentrationen aufgeführt, die unter den Bedingungen des Flockungstests erhalten wurden. Die Werte der phosphatfreien Proben beziehen sich direkt auf die verwendete NaCl-Konzentration, die Werte der $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -haltigen Suspensionen sind die Summe aus $N[\text{NaCl}]$ und $N[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]$.

Tabelle 5: Koagulationskonzentration aus dem Flockungstest

Tonkonzentration: 0.25 mg/ml; Beobachtung 24 Stunden nach

Elektrolytzugabe; $[\text{Na}^+]$ in mol/l (vergl. S. 37)

Na-Smectit	ohne Phosphat		0.01 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (= 0.04 N)		$\bar{\xi}$ [Ladungen/FE]
	Fraktion 1	Fraktion 2	Fraktion 1	Fraktion 2	
B 18/4	0.005-0.007	0.007	0.25-0.29	0.26-0.29	0.35
M 1	0.01 -0.015	0.013	0.37-0.44	0.36-0.44	0.28
Mischung B 18/4 + M 1	0.006-0.009	0.009-0.012	0.28-0.40	0.30-0.42	
M 3	0.008-0.012		0.33-0.38		0.33

Die Unterschiede zwischen Fraktion 1 und 2 sind vernachlässigbar. Die Koagulationskonzentrationen der Mischsuspensionen ließen sich weniger gut reproduzieren als die der 1-Komponenten-Systeme. Eine Stabilisation oder Destabilisation im Vergleich zu den 1-Komponenten-Suspensionen konnte nicht festgestellt werden. Auffallend war der breite Konzentrationsbereich der phosphathaltigen Mischsuspensionen, in dem geflockter Bodensatz und stabiles Sol nebeneinander auftraten.

Bemerkenswert ist, daß der Smectit mit der höheren Kationendichte (= höheres Oberflächenpotential ψ_0) die kleinere Koagulationskonzentration hat. Zum Vergleich wurde zusätzlich noch die Koagulationskonzentration eines Montmorillonits von Cypern (M 3) bestimmt, der mit seiner Kationendichte zwischen dem B 18/4 und M1 liegt: er hat tatsächlich eine zwischen diesen liegende Koagulationskonzentration, sowohl in phosphatfreier wie auch in phosphathaltiger Lösung.

Die stabilisierende Wirkung von Natriumpyrophosphat wurde an einer Beidellit-Suspension zusätzlich in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration untersucht und ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Koagulationskonzentrationen in Abhängigkeit vom $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Gehalt; B 18/4; Fraktion 1; 0.25 mg/ml;

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [mol/l]	Na^+ [Äquiv./l]	Koag. Konz. Na^+ [mol/l]	pH (Neutralit, Merck)
0.00125	0.005	0.2 - 0.25	6
0.005	0.02	0.22 - 0.27	8 - 8.5
0.01	0.04	0.25 - 0.29	9
0.0125	0.05	0.25 - 0.3	9 - 9.5
0.025	0.1	0.275 - 0.35	9.5 - 10

Schon bei sehr kleinen Mengen im schwach sauren Bereich ($\text{pH} \approx 6$) wurde die stark stabilisierende Wirkung des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ erreicht, eine Erhöhung der Phosphatkonzentration übte nur einen schwachen Effekt auf die Koagulationskonzentration aus. Bei den höheren Phosphatkonzentrationen zeigte der Beidellit deutlich Strömungsdoppelbrechung, der Montmorillonit nur sehr schwach.

Ähnlich wie Pyrophosphat wirkte auch NaOH stabilisierend auf Smectit-suspensionen, eine genaue Untersuchung wurde jedoch nicht durchgeführt. Stieg der pH-Wert über 11 - 12 an, setzte Flockung ein.

4.1.2. Photometrisch bestimmte "kritische" Koagulationskonzentrationen

Tabelle 7: "Kritische" Koagulationskonzentrationen, photometrisch
Fraktion 2; 0.25 mg/ml; $\lambda = 400$ nm
[Na⁺] in mol/l bei konst. Extinktion 30 sec nach Elektro-
lytzugabe. Werte in Klammern aus Abb. 17

Na-Smectit	ohne Phosphat	mit Phosphat
		0.005 M Na ₄ P ₂ O ₇ = 0.02 N
B 18/4	~ 0.026 (~ 0.018)	~ 0.42
M 1	~ 0.06 (~ 0.032)	~ 0.62
Mischung (B 18/4 + M 1)	~ 0.028	~ 0.43

Die Werte waren wesentlich größer als die aus dem Flockungstest, da der Bereich schneller Koagulation (30 sec) eine höhere Elektrolytkonzentration erfordert als die vergleichsweise sehr langsame Koagulation nach 24 Stunden. Qualitativ wurden die Ergebnisse des Flockungstests bestätigt: die Montmorillonit-Suspension war stabiler als die Beidellit-Suspension und Zusatz von Na₄P₂O₇ erhöhte die Stabilität der Suspensionen um ein Vielfaches. Das Koagulationsverhalten der Mischung glich dem des reinen Beidellits, die kritischen Konzentrationen lagen nur wenig höher. Der Grund dafür ist vermutlich nicht in einer Destabilisierung des Montmorillonits in der Mischung zu suchen, sondern im Meßverfahren. Sobald ein Teil der Suspension in der Küvette koaguliert ist, verhindern die gebildeten größeren Teilchen, die gerade durch den Lichtstrahl wandern, eine Beobachtung des Extinktionsverlaufes des noch gleichzeitig vorhandenen stabilen Sols.

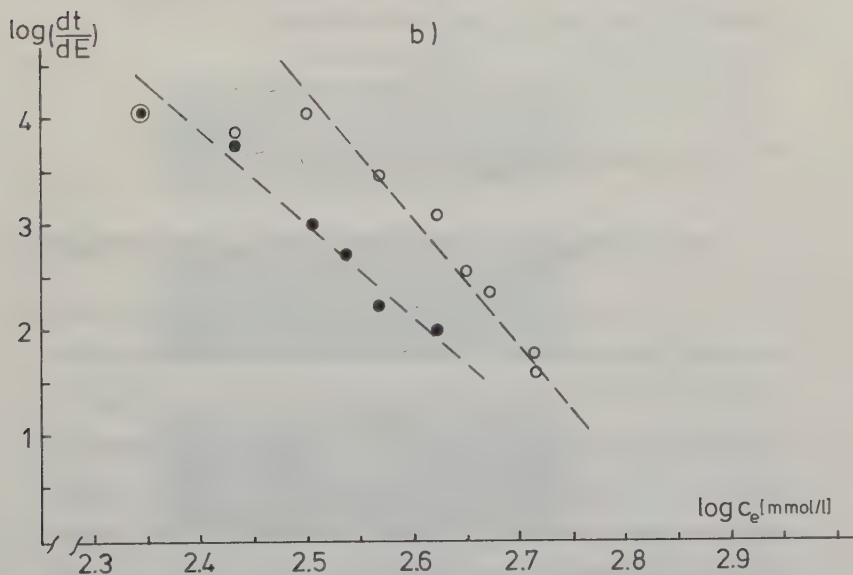
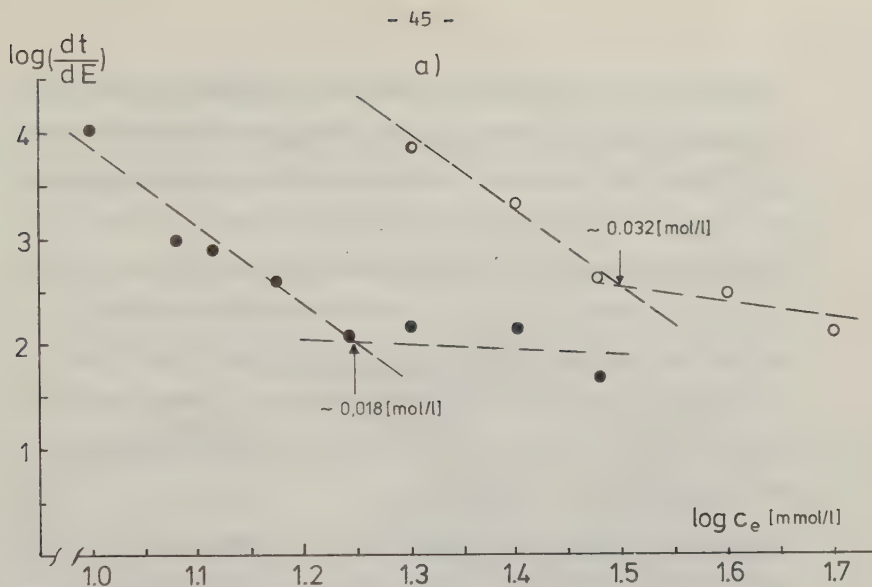


Abbildung 17: Bestimmung der krit. Koagulationskonzentration nach Reerink/Overbeek; $\lambda = 400 \text{ nm}$; Fraktion 2; $0,25 \text{ mg/ml}$;
 ● B 18/4 ○ M 1

a) 1-Komponenten-Suspensionen ohne Phosphat

b) 1-Komponenten-Suspensionen in $0,02 \text{ N Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung,
 pH 8 - 8,5

In Abbildung 17a und b ist nach der Methode von Reerink, Overbeek (vergl. S. 26) der Logarithmus der reziproken Extinktionszunahme $\log \left(\frac{dt}{dc} \right)$ gegen den Logarithmus der Natriumionenkonzentration $\log c_N$ aufgetragen. Im Falle der phosphatfreien Suspensionen zeigen die Meßwerte (Abb. 17a) in etwa die charakteristische Form der Abb. 11, wenn auch die Streuung so groß ist, daß keine sehr genaue Festlegung der Koagulationskonzentration möglich ist (vergl. Tab. 7). Bei den phosphathaltigen Suspensionen läßt sich auch mit großer Phantasie aus den Meßpunkten (Abb. 17b) keine kritische Koagulationskonzentration mehr ermitteln.

Photometrische Messungen bei anderen Smectitkonzentrationen der Fraktion 2 (0.1 mg/ml; 0.5 mg/ml; 0.75 mg/ml; 1.0 mg/ml) lieferten die gleichen Ergebnisse wie bei der Konzentration von 0.25 mg/ml.

4.2. Entmischungserscheinungen

4.2.1. Trennung von Beidellit und Montmorillonit in Mischsuspensionen

Der bei den Flockungstests beobachtete Konzentrationsbereich zwischen beginnender Bodensatzbildung und völliger Flockung konnte ausgenutzt werden, um in phosphathaltiger Lösung Beidellit vom Montmorillonit abzutrennen. Bei einer in diesem Konzentrationsbereich liegenden Na-Ionen-Konzentration von 0.32 [mol/l] (vergl. Tab. 5) der Fraktion 1 hatte sich nach 24 Stunden ein Bodensatz gebildet, die noch stabile überstehende Suspension wurde abdekantiert. Die Decylammoniumderivate von Bodensatz und Überstand zeigten, daß der Bodensatz überwiegend aus Beidellit, der Überstand zum größten Teil aus Montmorillonit bestand. Die mit NaCl-Überschuß schnell geflockte Blindprobe der Misch-

suspension zeigte dagegen am Decylammoniumderivat die Röntgeninterferenzen beider Komponenten etwa gleich intensiv nebeneinander (vergl. Abb. 18 und Tabelle 8).

Tabelle 8: Schichtabstände der Decylammoniumproben nach selektiver Koagulation; Fraktion 1

Schichtabstand d_L (Å); $n_C = 10$			
	Blindprobe	Bodensatz	Überstand
M 1	13.5 stark	13.6 s. schwach	13.6 stark
B 18/4	17.0 stark	16.4 stark	16.5 s. schwach

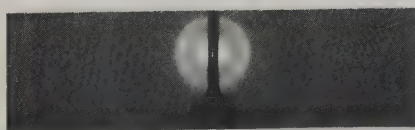
Koagulationsbedingungen: NaCl-Konzentration : 0.28 [mol/l]

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Konzentration: 0.01 [mol/l], pH 9

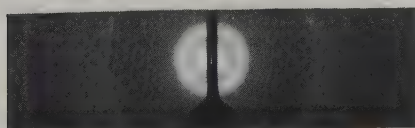
Tonkonzentration : 0.25 [mg/ml]



a)



b)



c)

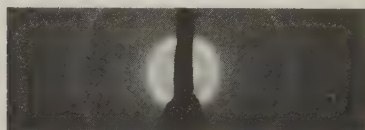
Abbildung 18: Debye-Scherrer-Aufnahmen der Decylammoniumderivate bei selektiver Koagulation; Fraktion 1

a) Bodensatz : B 18/4

b) Überstand : M 1

c) Blindprobe: B 18/4 + M 1

Im Gegensatz zur grobteiligen Fraktion 1 konnte bei Fraktion 2 keine deutliche Trennung von Beidellit und Montmorillonit festgestellt werden. Die Decylammoniumderivate unterschieden sich weniger im Schichtabstand als bei Fraktion 1, ihre (001)-Reflexe waren breit und diffus (vergl. Abb. 19).



a) Bodensatz $d_L = 14,7 \text{ \AA}$



b) Überstand $d_L = 13,8 \text{ \AA}$



c) Blindprobe $d_L = 15,0 \text{ \AA}$

Abbildung 19: Debye-Scherrer-Aufnahmen der Decylammoniumderivate nach selektiver Koagulation; Fraktion 2
Koagulationsbedingungen: 0,3 M NaCl;
sonst wie bei Tabelle 8

4.2.2. Entmischungerscheinungen in 1-Komponenten-Suspensionen

Auch die reinen Beidellit- und Montmorillonit-Suspensionen wiesen bei den Flockungstests in phosphathaltiger Lösung einen Konzentrationsbereich auf, in dem bei einer bestimmten Salzkonzentration nach 24 Stunden nur ein Teil geflockt war. Die Trennung von Bodensatz und Überstand und anschließende Untersuchung mit der Alkylammoniummethode erbrachte aber keine Hinweise auf Selektion durch

unterschiedlich hohe Schichtladung zwischen Bodensatz und Überstand. Die Schichtabstandswerte der Decyl- bzw. Dodecylammoniumderivate waren jeweils identisch (vergl. Tabelle 9).

Tabelle 9: Schichtabstände der Decyl- bzw. Dodecylammoniumderivate von Bodensatz und Überstand reiner Beidellit- und Montmorillonitsuspensionen

	Decylammonium-Beidellit; d_L [Å]			NaCl-Konz. [mol/l]
	Blindprobe	Überstand	Bodensatz	
Fraktion 1	16.9	16.5	16.5	0.21
Fraktion 2	~ 16.9	~ 16.6	~ 16.6	0.225
Dodecylammonium-Montmorillonit				
Fraktion 1	15.2	14.6	14.6	0.34
Fraktion 2	~ 14.8	~ 14.8	~ 14.8	0.32

Koagulationsbedingungen: wie bei Tabelle 8;

NaCl-Konzentration siehe Spalte 5

Bemerkenswert ist der etwas kleinere Schichtabstand der Alkylammoniumderivate von Bodensatz und Überstand im Vergleich zu den schnell mit NaCl-Überschuß koagulierten Blindproben der Fraktion 1. Er entspricht einem um etwa 10% kleineren Doppelschichtanteil bei der grobteiligen Fraktion, d.h. etwas kleinerer Schichtladung. Die Schichtabstände der feinteiligen Fraktion waren wegen der Linienverbreiterung weniger genau meßbar.

4.3. Schichtabstandsmessungen an koagulierte Na-Beidellit

Die bei den Flockungstests mit phosphatfreien Beidellit-Suspensionen (Fraktion 1) erhaltenen Bodensätze wurden zentrifugiert, Proben davon in Markröhrchen gesaugt und in Debye-Scherrer-Kammern untersucht. Bei NaCl-Konzentrationen von 0.006 bis 0.2 [mol/l] konnten keine (001)-Reflexe beobachtet werden, obwohl bereits bei 0.006 mol NaCl/l deutliche Koagulation und Sedimentation festgestellt wurde.

Zwischen 0.3 und 0.7 mol NaCl/l war ein breiter, zu kleinen δ -Werten diffus auslaufender Reflex erkennbar, der einem Schichtabstand zwischen 15 und 17 Å entsprach. Erst ab 0.7 mol NaCl/l traten deutliche und schärfere Reflexe mit einem Schichtabstand von 15.4 Å auf.

Zum Vergleich wurde lufttrockener Na-Beidellit im Markröhrchen mit NaCl-Lösungen entsprechender Konzentrationen umgesetzt. Hier konnte bei allen Konzentrationen bis hinab zu reinem Wasser ein Schichtabstand von ungefähr 15.5 Å gemessen werden. Allerdings waren die (001)-Reflexe bei kleinen Salzkonzentrationen (<0.1 mol/l) sehr breit und diffus. Bei der Interpretation dieser Werte muß man jedoch vorsichtig sein. In den meisten Fällen werden niedrige Schichtabstände bei sehr kleinen Salzkonzentrationen durch die räumliche Begrenzung der Quellung durch die Röhrchenwand hervorgerufen (A. Weiß (36)).

Tabelle 10: Schichtabstandswerte d_L (Å) von Na-Beidellit unter NaCl-Lösungen

NaCl [mol/l]	Koagulation aus verdünnter Suspension	Quellung des lufttrockenen Beidellits
0 - 0.2	kein (001)-Reflex	15.5 sehr breit, diffus
0.3	16.8 diffus, breit	15.5 breit, diffus
0.4	16.7 diffus, breit	15.5 breit, diffus
0.5	16.3 diffus, breit	15.5
0.6	16.0 diffus	15.5
0.7	15.9	15.4 scharf
1.0	15.4 scharf	15.4 scharf

4.4. Schichtladung und Ladungsverteilung in den Koagulaten von Beidellit - Montmorillonit - Mischsuspensionen

In einer großen Zahl von Experimenten wurde untersucht, ob bei der Koagulation von Mischsuspensionen aus Beidellit und Montmorillonit Wechsellagerungsstrukturen aus den Schichten der beiden Smectite gebildet werden. Einige Beispiele sind Koagulationsuntersuchungen unter folgenden äußeren Bedingungen:

- sehr schnelle und sehr langsame Koagulation;
 - Koagulation bei verschiedenen pH-Werten;
 - Koagulation mit zweiwertigen Gegenionen (Ca^{2+});
 - Koagulation mit n-Alkylammoniumionen;
 - Koagulation durch Äthanol;
 - langsames Eindunsten der Suspensionen;
 - schnelles Einfrieren der Suspensionen mit flüssigem Stickstoff;
- Da sich die grobteilige und feinteilige Fraktion unterschiedlich verhielten, sollen die Ergebnisse getrennt besprochen werden.

4.4.1. Fraktion 1 ($>0.1\mu$)

Unter allen genannten Koagulationsbedingungen zeigten die n-Alkylammoniumderivate der Mischkoagulate bei geeigneter C-Kettenlänge eindeutig die für Beidellit typischen (001)-Interferenzen neben denen des Montmorillonits. Als Beispiel wird in Abb. 20 eine mit CaCl_2 schnell koagulierte Mischung mit der entsprechenden mechanischen Mischung aus grobteiligem Beidellit und Montmorillonit verglichen. Da beide Diagramme fast identisch sind, kann eine Ver-

mischung oder Neuordnung von Beidellit- und Montmorillonitschichten nicht aufgetreten sein. In Tabelle 11 sind die dazugehörigen Schichtabstände und die abgeschätzten relativen Intensitäten der (001)-Reflexe aufgeführt.

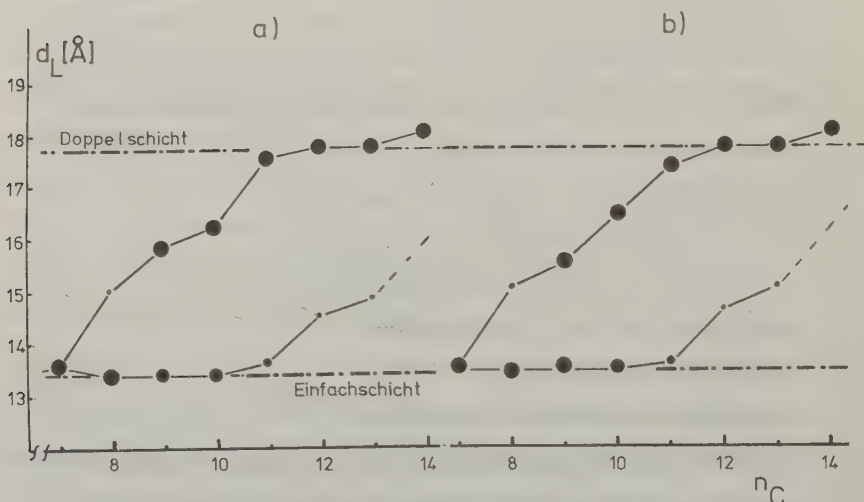


Abbildung 20*: Schichtabstände in Abhängigkeit der C-Kettenlänge der Alkylammoniumderivate von Beidellit-Montmorillonit-Mischungen; grobteilige Fraktion

a) mechanische Mischung 1:1

b) mit 4 M CaCl_2 -Lösung koagulierte Mischsuspension;
pH 6-7; Smectitkonzentration: 0.5 mg/ml

* Die Dicke der Punkte soll die relative Intensität der dicht nebeneinanderliegenden (001)-Interferenzen veranschaulichen. Obwohl in gleichen Gewichtsmengen eingesetzt, sind die Intensitäten der Beidellit- und Montmorillonitreflexe außer bei $n_C = 9$ und 10 stark unterschiedlich (vergl. Tab. 11). Das hat mehrere Gründe:

- 1) Etwas unterschiedliches Streuvermögen des Beidellits und Montmorillonits;
- 2) Integrale Reflexe (bei $d_L = 13.5$ und 17.7 Å) sind schärfer und intensiver als nichtintegrale Reflexe;
- 3) Hohe Schichtabstände liefern intensivere Reflexe als niedrige Schichtabstände, wenn organisches Material zwischen den Schichten eingelagert ist (Lagaly, Beneke, Weiß (37)).

Tabelle 11: Schichtabstände und relative Intensitäten zu Abb. 20

(OO1)-Reflexe der Alkylammoniumderivate von Mischungen
der grobteiligen Fraktion;

a) mechanische Mischung

b) mit 4 M CaCl_2 -Lösung koagulierte Mischsuspension

a) Mechanische Mischung				b) Mischsuspension			
n_c	Reflex Nr.	relat. Intensität (geschätzt)	$d[\text{\AA}]$	Reflex Nr.	relat. Intensität (geschätzt)	$d[\text{\AA}]$	
6	nur 1 Reflex		13.4	nur 1 Reflex		13.4	
7	nur 1 Reflex		13.6	nur 1 Reflex		13.5	
8	1	1	15.0	1	1	15.0	
	2	10	13.4	2	10	13.4	
9	1	10	15.8	1	10	15.5	
	2	9	13.4	2	10	13.5	
10	1	10	16.2	1	10	16.4	
	2	8	13.4	2	9	13.5	
11	1	10	17.5	1	10	17.3	
	2	5	13.6	2	5	13.6	
12	1	10	17.7	1	10	17.7	
	2	2	14.5	2	1	14.6	
13	1	10	17.7	1	10	17.7	
	2	2	14.8	2	1	15.0	
14	nur 1 Reflex		~ 18.0 breit	nur 1 Reflex		~ 18.0 sehr breit	

In Abbildung 21 sind die Debye-Scherrer-Aufnahmen für $n_C = 10$ und 12 der mechanischen Mischung und des Koagulats abgebildet. Die Reflexe bei b) sind lediglich etwas diffuser als bei a).

a) mechanische Mischung



$n_C = 10$



$n_C = 12$

b) koagulierte Mischung



$n_C = 10$



$n_C = 12$

Abbildung 21: Debye-Scherrer-Aufnahmen der in Abb. 20 dargestellten Mischungen für $n_C = 10$ und 12

Erwähnenswert sind noch einige bei den verschiedenen Koagulationsbedingungen beobachtete Besonderheiten, die jedoch keine grundsätzlich anderen als die bereits aufgeführten Ergebnisse brachten.

Ein Unterschied zwischen langsamer und schneller Koagulation bestand darin, daß die Alkylammoniumderivate des durch sehr langsame Erhöhung der NaCl-Konzentration gebildeten Koagulats deutlich schärfere (001)-Reflexe hatten als die schneller Koagulation (vergl. Abb. 22), d.h. langsame Koagulation begünstigt offenbar die Bildung größerer und besser geordneter Tactolide.

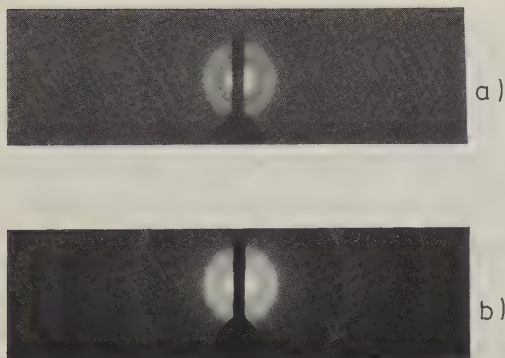


Abbildung 22: Vergleich zwischen langsamer und schneller Koagulation
Debye-Scherrer-Aufnahmen der Decylammoniumkoagulate

- a) langsame Koagulation: zu 5 l Suspension wurden erst 100 ml 0.1 M NaCl-Lösung langsam zugetropft (Über Nacht), dann 25 ml 1 M NaCl-Lösung; Tropfgeschwindigkeit: etwa alle 10 sec 1 Tropfen;
- b) schnelle Koagulation: zu 5 l Suspension wurden 50 ml 2 M NaCl-Lösung auf einmal zugegossen.

Auch andere Techniken der schnellen Koagulation, wie die direkte Zugabe der Alkylammoniumchloridlösungen zu den Suspensionen, die zu sofortiger Bildung voluminöser Flocken führte, oder das Eingießen der Suspensionen in gesättigte Salzlösungen hatte lediglich eine Linienverbreiterung der Alkylammoniumderivate zur Folge. Ein etwas anderer Mechanismus der Teilchenaggregation könnte durch schnelles Einfrieren der Suspensionen in flüssigem Stickstoff und anschließende Gefriertrocknung erwartet werden. Da auch hier keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zur mechanischen Mischung zu erkennen waren, ist es naheliegend, daß sich die grobteilige Fraktion beider Smectite auch in hochverdünnter Suspension nur unvollständig in einzelne Silicateschichten aufteilt.

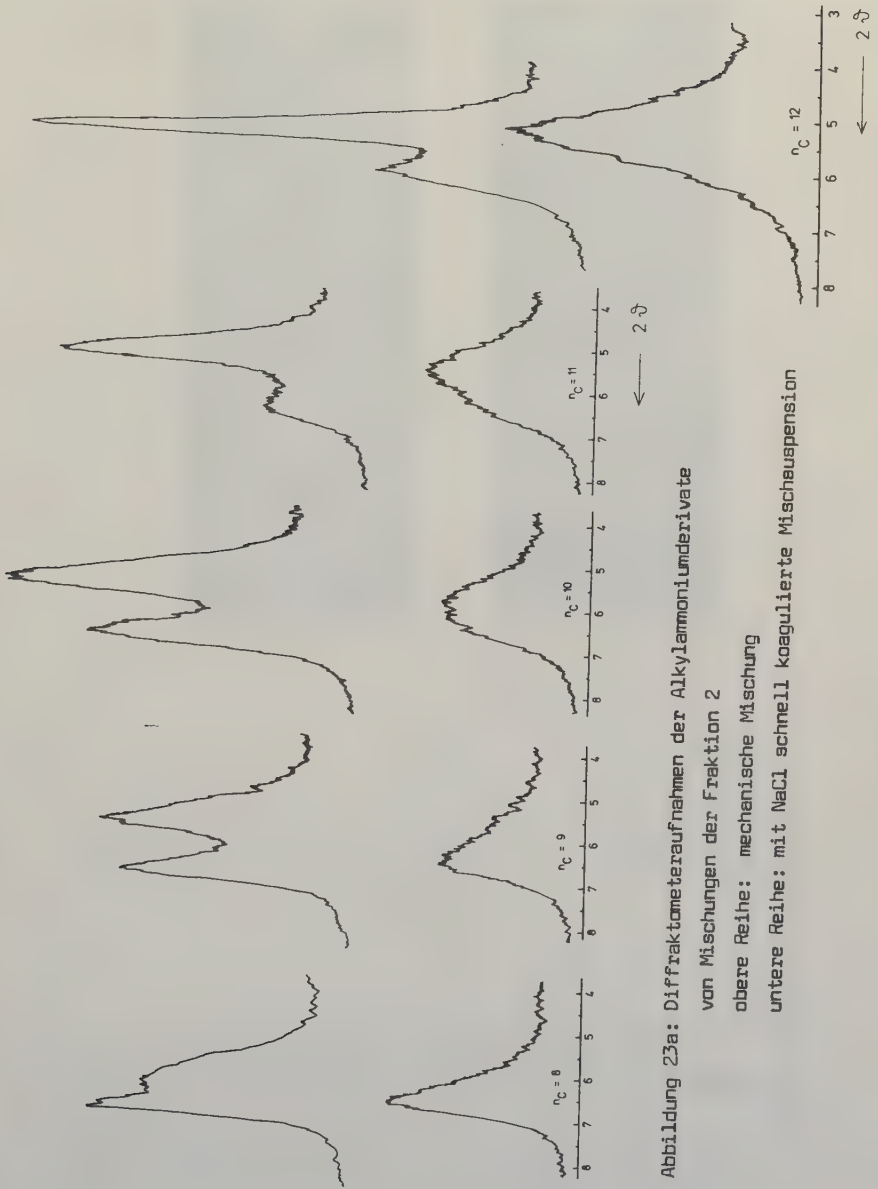
Die Koagulation bei verschiedenen pH-Werten zeigte lediglich, daß die Suspensionen unter pH 3-4 und über pH 11-12 auch ohne Salzzugabe instabil wurden. Im Bereich pH 7-10 war die Koagulationskonzentration erheblich höher als im schwach sauren Bereich (vergl. Kap. 4.1.). Das Arbeiten mit CO_2 -freiem Wasser und die Verwendung $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -haltiger Suspensionen hatte ebenfalls keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Mischkoagulate.

Eine teilweise Abtrennung des Beidellits vom Montmorillonit war bei der Koagulation durch Äthanol zu beobachten. Zur Suspension wurde portionsweise Äthanol zugegeben; bei etwa 60 Vol% Äthanol-Gehalt hatte sich über Nacht ein Bodensatz gebildet; die noch stabile überstehende Suspension wurde dekantiert und mit NaCl koaguliert. Die Alkylammoniumderivate des Bodensatzes hatten bei allen C-Kettenlängen intensivere Beidellit-Reflexe, die des Überstandes intensivere Montmorillonit-Reflexe (vergl. auch S. 47).

4.4.2. Fraktion 2 ($< 0.1 \mu$)

4.4.2.1. Untersuchung der Koagulate mit der Alkylammonium-Methode

Die Alkylammoniumderivate der mechanischen Mischung ließen trotz Verbreiterung der Röntgenreflexe durch die kleinere Teilchengröße für $n_C = 9, 10, 11, 12$ und 18 den Beidellit deutlich neben dem Montmorillonit erkennen (siehe Abb. 23). Für die Koagulate von Mischsuspensionen war dies nicht mehr der Fall, sondern bei allen Kettenlängen erschien nur eine etwas breitere (001)-Interferenz, die aber nicht so breit war, wie sie durch Überlagerung der (001)-Reflexe von Beidellit und Montmorillonit sein müßte.



mechanische Mischung

koagulierte Mischung

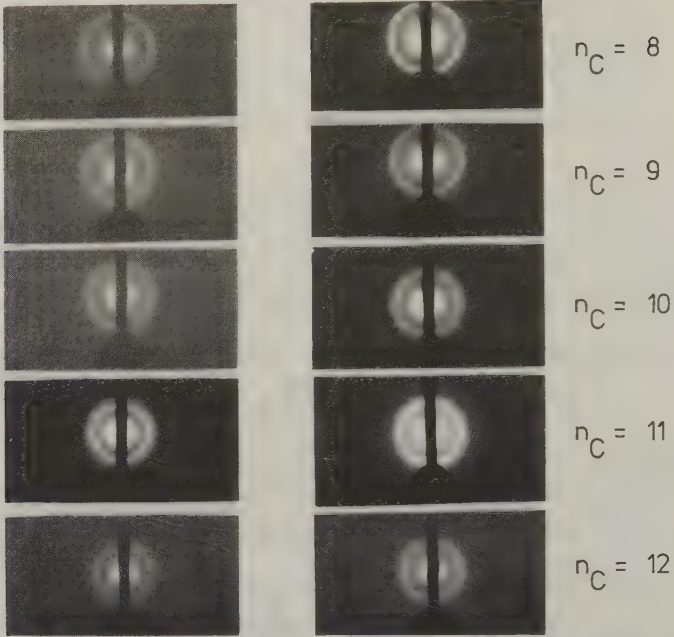


Abbildung 23b: Debye-Scherrer-Aufnahmen der gleichen Proben wie in Abb. 23a

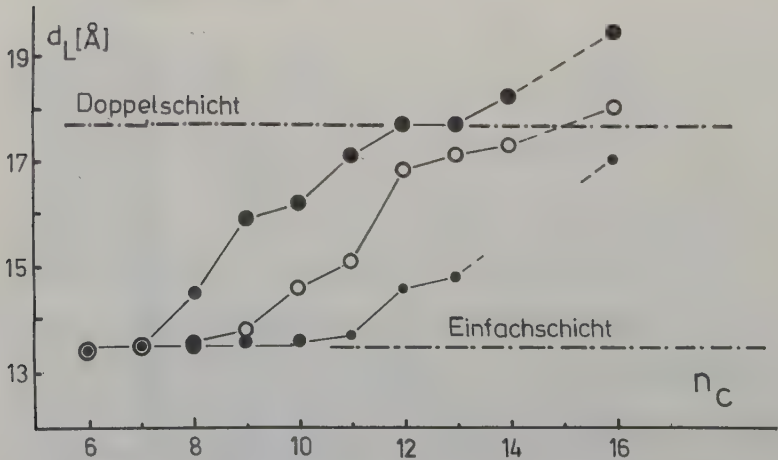


Abbildung 24: Schichtabstände der Alkylammoniumderivate von Mischungen der Fraktion 2

● mechanische Mischung; ○ schnell koagulierte Mischsuspension

Tabelle 12: Schichtabstände und relative Intensitäten zu Abb. 24

n_c	Mechanische Mischung		Mischkoagulat	
	Reflex Nr.	relat. Intensität	d_L (Å)	d_L (Å)
6	nur 1 Reflex		13.4	13.4
7	nur 1 Reflex		13.5	13.5
8	1	8	~ 14.5	13.6
	2	10	~ 13.5	
9	1	10	15.9	13.8
	2	9	13.6	
10	1	10	16.2	14.6
	2	8	13.6	
11	1	10	17.1	15.1
	2	3	13.7	
12	1	10	17.7	16.8
	2	3	~ 14.6	
13	1	10	17.7	17.1
	2	4	~ 14.8	
14	nur 1 Reflex		18.2	17.3
16	1	10	19.4	18.0
	2	5	~ 17.0	

Die in Abb. 24 dargestellten Schichtabstände liegen zwischen denen des reinen Beidellits und Montmorillonits und deuten eine Vermischung der beiden Komponenten zu Kristalliten mit anderer Ladungsverteilung als die der eingesetzten Smectite an (Abb. 25).

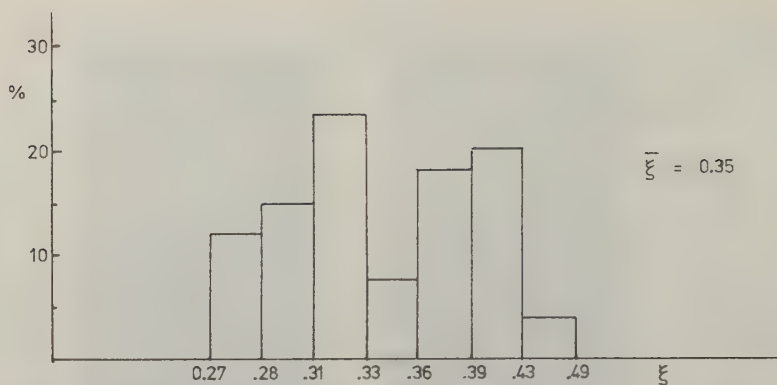


Abbildung 25a: Prozentuale Ladungsverteilung von Beidellit B 18/4

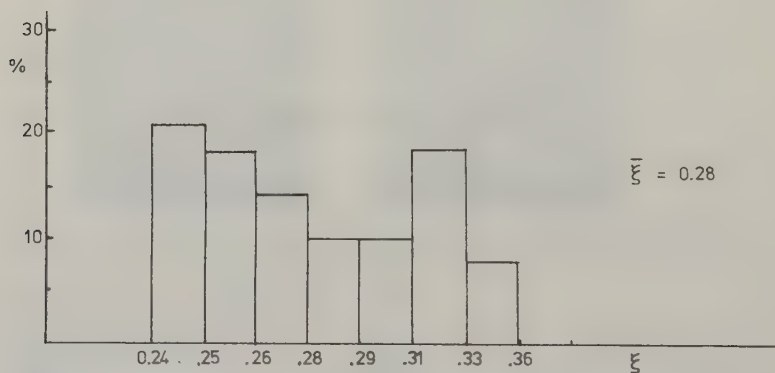


Abbildung 25b: Prozentuale Ladungsverteilung von Montmorillonit M 1

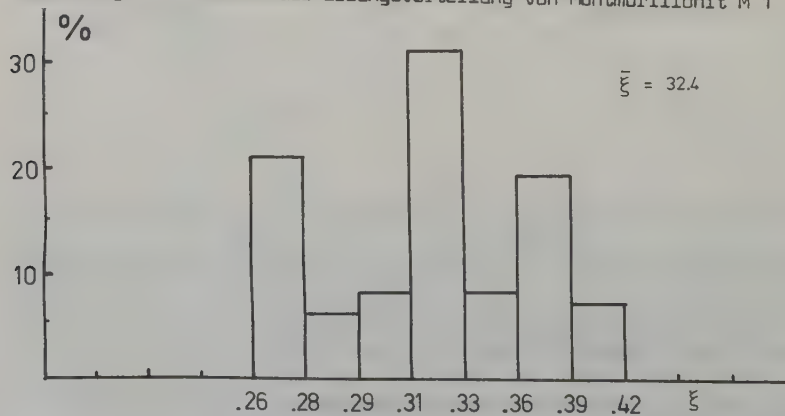


Abbildung 25c: Prozentuale Ladungsverteilung des Mischkoagulates von Abb. 24

Wie bei der grobteiligen Fraktion hatten verschiedene Koagulationsbedingungen keinen deutlichen Einfluß auf die Bildung der Mischkoagulate. In keinem Fall zeigten die Alkylammoniumderivate Beidellit und Montmorillonit nebeneinander. Die Schichtabstände waren immer sehr ähnlich denen, die im Beispiel der Abb. 24/ Tab. 12 dargestellt wurden.

4.4.2.2. Erweiterung der Alkylammonium-Methode:

Quellung unter Butanol

Bei der geringen Zahl der zudem verbreiterten (001)-Interferenzen der Alkylammoniumderivate läßt sich nicht ermitteln, ob im Koagulat Beidellit- und Montmorillonitschichten statistisch vermischt sind oder ob noch eine mehr oder weniger gut ausgeprägte Segregation auftritt (vergl. Abb. 23). Eine Möglichkeit, eine Segregation zu erkennen, bietet die Quellung kurzkettiger Alkylammoniumderivate in kurzkettigen Alkanolen. Damit bei einer bestimmten kritischen Kettenlänge eine Quellung auftritt, muß in einem Smectitkristall ein größerer Bereich genügend hochgeladener Schichten vorliegen, d.h. nur bei Segregation der höher geladenen Schicht, nicht aber bei statistischer Verteilung erfolgt eine Quellung. Ob ein bestimmtes Alkylammoniumderivat z.B. mit Butanol quillt, hängt also nicht nur von der mittleren Schichtladung und der Ladungsverteilung, sondern auch von der Statistik der Schichtfolge ab. Das führt dazu, daß zum Beispiel Hexylammoniumbeidellit und -montmorillonit, die beide in getrocknetem Zustand einen Schichtabstand von $13.4 \text{ \AA}$ haben, sich unterschiedlich gegenüber Butanol verhalten. Beidellit quillt auf $22.4 \text{ \AA}$, Montmorillonit quillt nicht. Quellungsversuche des Hexylammoniumderivats des Mischkoagulates sollten daher erkennen lassen,

ob eine Segregation oder eine überwiegend statistische Verteilung der Beidellit- und Montmorillonitschichten in den Kristalliten des Koagulates erfolgt ist.

Die unter Butanol gequollenen Proben lieferten zwei (001)-Reflexe mit den Schichtabständen: $d_{L1} = 22.3 \text{ \AA}$ (gequollener Beidellit) und $d_{L2} = 13.6 \text{ \AA}$ (nicht gequollener Montmorillonit). Die Schärfe der Reflexe war geringer als die der gequollenen mechanischen Mischung. (vergl. Abb. 26)

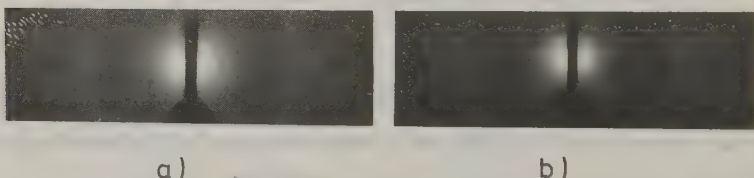
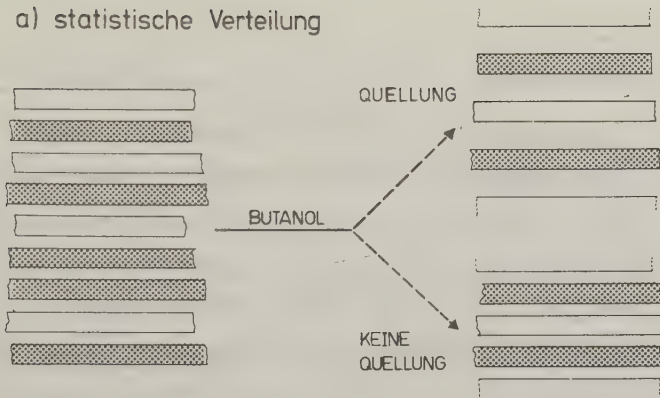


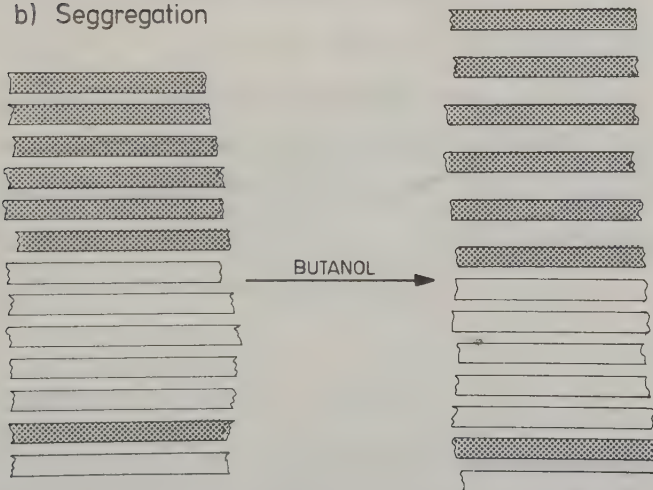
Abbildung 26: Debye-Scherrer-Aufnahmen der mit Butanol gequollenen Hexylammoniumderivate
a) mechanische Mischung
b) Mischkoagulat; schnell mit NaCl koaguliert

Dieses Ergebnis weist auf Segregation hin und wird in Abb. 27 nochmal erläutert. Abb. 27a) zeigt eine weitgehend statistische Folge, Abb. 27b) eine Segregation der Beidellit- und Montmorillonitschichten im Kristallit an. Beide Modelle sind mit dem Röntgenbild der Alkylammoniumkoagulate vereinbar. Bei a) sollte mit Butanol entweder durchweg Quellung erfolgen oder gar nicht. Bei b) wird der Bereich der hochgeladenen Schichten quellen, der Bereich der niedrig geladenen dagegen nicht. Möglicherweise bricht auch der Kristallit in zwei Teile auseinander, einen gequollenen und einen nicht gequollenen. Das führt aber kaum zu Linienverbreiterung durch die Teilchengrößen, weil infolge der Quellung zumindest ein Teil der Kristallite vergrößert wird.

a) statistische Verteilung



b) Segregation



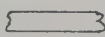
 hochgeladene Schicht
  niedriggeladene Schicht

Abbildung 27: Hexylammonium-Beidellit-Montmorillonit-Mischkristallite:
mögliches Quellungsverhalten mit Butanol;
Erläuterungen im Text

4.4.3. Zusammenfassung

Die Untersuchungen in Kapitel 4.4.1. und 4.4.2. zeigen, daß sich Beidellit und Montmorillonit in einer Mischung gegenseitig wenig beeinflussen und so benehmen, als würden sie unbeeinflußt voneinander bei "ihrer" jeweiligen Gegenionenkonzentration koagulieren. Ist die Differenz zwischen den Koagulationskonzentrationen beider Tone genügend hoch, lassen sie sich aus einer Mischsuspension trennen. Möglich ist dies aber nur innerhalb eines begrenzten Konzentrationsbereiches. Bei geringer Überschreitung dieser "selektiven" Koagulationskonzentration koagulieren beide Smectite gleichzeitig. Der Beidellit erscheint als der niedriger geladene Smectit, weil er stets bei der niedrigeren Gegenionenkonzentration koaguliert als der Montmorillonit (vergl. S. 94)

Kleine Teilchengrößen lassen dagegen eine Vermischung zu Beidellit-Montmorillonit-Wechselagerungsstrukturen bei der Koagulation zu. Offensichtlich tritt dabei aber noch eine gewisse Segregation auf.

5. Theorie der Koagulation

5.1. Allgemeines

Die Theorie der Koagulation lyophober Kolloide geht davon aus, daß zwischen den Kolloidteilchen anziehende und abstoßende Kräfte wirksam sind. Die Anziehungskräfte sind elektrodynamische Kräfte (London-van-der-Waals-Kräfte). Sie werden vom Dispersionsmedium und vom Elektrolytgehalt des Mediums wenig beeinflusst und nehmen mit größerer Teilchenentfernung stark ab. Die Abstoßungskräfte sind elektrostatischer Natur und treten nur auf, wenn die Teilchen elektrische Ladungen mit gleichem Vorzeichen tragen. Elektrolytgehalt, Wertigkeit der Gegenionen und Dielektrizitätskonstante des Mediums beeinflussen die elektrostatische Abstoßung in entscheidender Weise. Anziehung und Abstoßung und die daraus resultierende Wechselwirkung zwischen Kolloidteilchen können mit Hilfe der DLVO-Theorie für einfache Modellsysteme berechnet werden. In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Gesichtspunkte der Theorie unter Berücksichtigung neuerer Entwicklungen herausgestellt.

5.2. Anziehung

London-van-der-Waals-Kräfte zwischen Teilchen von gleichartigem chemischen Aufbau sind immer anziehend und wirken in einem Bereich, der mit den Teilchendimensionen vergleichbar ist. London (38) gab eine quantenmechanische Erklärung für die Anziehungskräfte: die gegenseitige Beeinflussung der Elektronenbewegung zweier Atome führt zu deren Anziehung, ihre Anziehungsenergie ist umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes. Unter der Annahme der Additi-

vität der Anziehungskräfte, d.h. jedes Atom eines makroskopischen Teilchens wird von allen Atomen eines benachbarten Teilchens angezogen und umgekehrt, wird die Anziehungsenergie zwischen zwei Teilchen umgekehrt proportional zur zweiten Potenz des Abstandes, nimmt also erheblich langsamer mit steigender Entfernung ab als zwischen isolierten Atomen oder Molekülen. In erster Näherung wurde angenommen, daß die Anziehungskräfte nicht vom Medium, also auch nicht von der Elektrolytkonzentration des Mediums beeinflußt werden.

Die neuere DLP-Theorie (3) stellt dagegen auch die Abhängigkeit vom Dispersionsmedium in Rechnung. Sie geht von den Ladungsfluktuationen in makroskopischen Körpern aus, die als Kontinuum behandelt werden, sofern der Abstand zweier Körper groß ist im Vergleich zu atomaren Abständen. Die Abhängigkeit der Anziehungsenergie vom Abstand der Teilchen, ihrer Zusammensetzung und dem Medium kann aus den makroskopischen dielektrischen Suszeptibilitäten berechnet werden.

Die von Hamaker (39) eingeführte Proportionalitätskonstante A (Hamakerkonstante) konnte früher nur grob berechnet werden und wurde den experimentellen Ergebnissen angepaßt. Sie ist nach der DLP-Theorie prinzipiell berechenbar und hängt vom Medium und auch vom Teilchenabstand ab. Z.B. wurden für eine Polystyrollatex die in Tabelle 13 angegebenen Werte der Hamakerkonstanten berechnet.

Tabelle 13: Hamakerkonstante für Polystyrollatex (3a)
Teilchenabstand $10 \text{ \AA}$

Medium	A [erg]
Vakuum	7.9×10^{-13}
Wasser	1.33×10^{-13}
0.1 M Salzlösung	1.21×10^{-13}

Ottewill und Shaw (6) fanden für Polystyrol experimentelle Werte von A zwischen 1×10^{-14} und 11×10^{-14} erg .

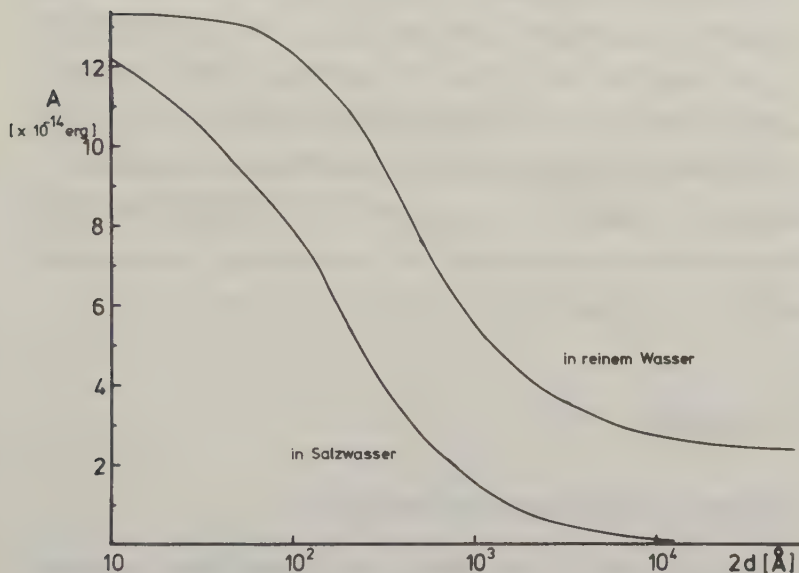


Abbildung 28: Hamakerkonstante von Polystyrol als Funktion des Abstandes zweier Teilchen (3a)

Solange jedoch genaue experimentelle Daten zur Berechnung der Hamakerkonstanten und der Anziehungsenergie nur für wenige Systeme verfügbar sind, muß mit den auf Hamaker zurückgehenden Näherungsformeln gerechnet werden. Verwey und Overbeek (1a) gaben zur Berechnung der Anziehungsenergie zwischen zwei planparallelen Plättchen der Dicke δ im Abstand $2d$ die Gleichung an:

$$V_A = - \frac{A}{48 \pi} \left[\frac{1}{d^2} + \frac{1}{(d + \delta)^2} - \frac{2}{(d + \delta/2)^2} \right] ; \quad (11)$$

[erg/cm²]

Gleichung (11) wird auch zur Berechnung der Wechselwirkungskurven für Modellsysteme dieser Arbeit zugrunde gelegt, mit $A = 5 \times 10^{-13}$ erg. Für sehr kleine Abstände ($d \rightarrow 0$) gilt Gleichung (11) nicht mehr, denn V_A würde unendlich groß. In diesem Bereich setzen die Born'schen Abstoßungskräfte ein, die ein Ineinanderdringen von Materie verhindern. In vielen Fällen verhindern auch mono- oder bimolekulare Schichten adsorbierter Moleküle (vor allem Wasser), die beim Zusammentreten der Teilchen nicht desorbiert werden, den direkten Kontakt. Ein typisches Beispiel ist die Koagulation von Smectiten (vergl. Teil II).

5.3. Abstoßung

5.3.1. Modell der elektrischen Doppelschicht

Ein Kolloidteilchen in einer Elektrolytlösung erhält seine elektrische Ladung normalerweise durch Adsorption potentialbestimmender Ionen. In bestimmten Fällen ist die Oberflächenladung von vornherein vorhanden, wie bei den Schichtsilicaten (vergl. S. 7). In jedem Fall muß sich das Teilchen mit einer Hülle von Gegenionen umgeben, die die Teilchenladung kompensieren. An der Grenzfläche Teilchenoberfläche/Medium (meist Wasser) entsteht eine elektrische Doppelschicht, in der die Ladungen räumlich unsymmetrisch verteilt sind. Ist z.B. die Oberfläche negativ geladen, werden aus der umgebenden Lösung positiv geladene Gegenionen angezogen, die sich aber infolge ihrer thermischen Bewegung diffus verteilen, analog der Verteilung der Gasmoleküle in der Erdatmosphäre (Boltzmann-Verteilung).

Nach dem Gouy'schen Modell der elektrischen Doppelschicht (40) werden folgende Vereinfachungen angenommen: die Oberflächenladung ist homogen in der Oberfläche verteilt mit dem Ladungsschwerpunkt bei $x = 0$; die Raumladung der Gegenionen, deren Dimensionen vernachlässigt werden, nimmt kontinuierlich mit wachsender Entfernung von der Oberfläche ab, erstreckt sich also von $x = 0$ bis $x = \infty$. Abb. 29a) gibt ein schematisches Bild der elektrischen Doppelschicht und Abb. 29b) zeigt den Verlauf der Ionenkonzentration in der Nähe einer negativ geladenen Oberfläche.

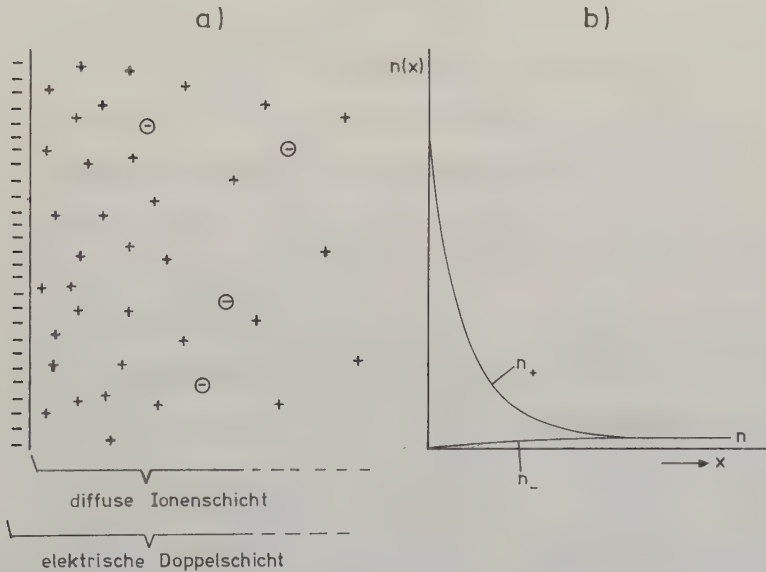


Abbildung 29a: Elektrische Doppelschicht nach Gouy

b: Verlauf der Ionenkonzentration in der diffusen Ionenschicht.

Ein einfaches Maß zur Abschätzung der "Dicke" der diffusen Ionenschicht stellt die Debye-Hückel-Länge $1/\kappa$ dar:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{8 \pi n e^2 v^2}} ; \quad (12)$$

[cm]

ϵ : Dielektrizitätskonstante (= 78,5 für Wasser bei 20 °C)

k : Boltzmannkonstante (= 1.38×10^{-16} [erg])

T : absolute Temperatur [°K]

($k T$ = thermische Energie eines Teilchens (= 0.4×10^{-13} [erg/Teilchen]
= 0.4×10^{-20} [J/Teilchen]))

n : [Ionen/cm³]

e : Elementarladung (= 4.77×10^{-10} [cm^{3/2} g^{1/2} sec⁻¹]
= 1.6×10^{-19} [C])

v : Wertigkeit der Gegenionen

Tabelle 14: "Dicke" der diffusen Ionenschicht

c [mol/l]	$1/\kappa$; $v = 1$ [cm]	$1/\kappa$; $v = 2$ [cm]
10^{-5}	10^{-5} (1000 Å)	0.5×10^{-5} (500 Å)
10^{-4}	3.32×10^{-6} (332 Å)	1.6×10^{-6} (160 Å)
10^{-3}	10^{-6} (100 Å)	0.5×10^{-6} (50 Å)
10^{-2}	3.32×10^{-7} (33 Å)	1.6×10^{-7} (16 Å)
10^{-1}	10^{-7} (10 Å)	0.5×10^{-7} (5 Å)

Die diffuse Gegenionenschicht wird mit zunehmender Elektrolytkonzentration und Wertigkeit der Gegenionen komprimiert. $1/\kappa$ nimmt mit $1/v$ und $\sqrt{1/n}$ ab.

Von besonderer Bedeutung für die Berechnung der Abstoßungsenergien zwischen zwei Doppelschichten ist die Kenntnis des Potentialverlaufes $\psi(x)$ in Abhängigkeit vom Abstand. Bei bekanntem Oberflächenpotential ψ_0 und bekannter Ionenkonzentration in der Außenlösung läßt sich der Potentialverlauf berechnen. Der Gang der Rechnung soll kurz skizziert werden für den Fall der Doppelschicht einer ebenen, negativ geladenen Fläche (Verwey, Overbeek (1b)).

Ausgangspunkt sind das Boltzmann'sche Verteilungsgesetz und die Poisson'sche Gleichung:

$$n_+ = n_{+0} \exp\left(-\frac{v e \psi}{k T}\right); \quad (\text{Boltzmann}) \quad (13)$$

$$\Delta \psi = -\frac{4 \pi \rho}{\epsilon}; \quad (\text{Poisson}) \quad (14)$$

n_+ : Gegenionenkonzentration an der Stelle x ;

n_{+0} : Gegenionenkonzentration in der Außenlösung für $\psi = 0$;

ψ : Potential an der Stelle x ;

Δ : Laplace-Operator: $\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$;

ρ : Raumladung ($= v e (n_+ - n_-)$);

Verknüpfung von Gleichung 13 und 14 führt zur Differentialgleichung (15):

$$\Delta \psi = \frac{8 \pi n v e}{\epsilon} \sinh\left(\frac{v e \psi}{k T}\right); \quad (15)$$

für kleine Werte von ψ kann Gleichung (15) linearisiert werden:

$$\Delta \psi = \frac{8 \pi n e^2 v^2 \psi}{k T} = \chi^2 \psi; \quad \text{Debye-Hückel-Näherung} \quad (16)$$

$$\text{mit: } \chi^2 = \frac{8 \pi n e^2 v^2}{\epsilon k T}; \quad (12)$$

Im Fall ebener Doppelschichten ist ψ nur eine Funktion von x ,

$$\text{d.h. } \Delta \psi = \frac{d^2}{dx^2} \psi.$$

Zur Vereinfachung werden folgende Substitutionen eingeführt:

$$z = \frac{v}{k} \frac{e}{T} \psi_0 ; \quad (\text{dimensionsloses Oberflächenpotential})$$

$$y = \frac{v}{k} \frac{e}{T} \psi ; \quad (\text{dimensionsloses Potential})$$

Nach zweimaliger Integration von Gleichung (15) unter den Randbedingungen:

$$1) \text{ für } \kappa \cdot x = \infty ; y = 0 ; \frac{dy}{d(\kappa \cdot x)} = 0 ;$$

$$2) \text{ für } \kappa \cdot x = 0 ; y = z ;$$

erhält man eine Exponentialgleichung, die die Abhängigkeit des Potentials von x angibt:

$$\exp(y/2) = \frac{\exp(z/2) + 1 + (\exp(z/2) - 1) \exp(-\kappa x)}{\exp(z/2) + 1 - (\exp(z/2) - 1) \exp(-\kappa x)} ; \quad (17)$$

Für einige Spezialfälle kann Gleichung (17) durch einfachere Näherungsgleichungen ersetzt werden, die den exponentiellen Verlauf des elektrischen Potentials anschaulicher wiedergeben:

a) $z \ll 1$ ($\psi_0 \ll 25$ mV in wässriger Lösung bei Raumtemperatur)

$$y = z \exp(-\kappa x) ; \quad \text{oder} \quad \psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) ; \quad (18)$$

Gleichung (18) folgt auch direkt aus der Debye-Hückel-Näherungsgleichung (16) und gibt eine rein exponentielle Abhängigkeit vom Abstand an. Für Oberflächenpotentiale > 50 mV führt sie jedoch gerade bei ebenen Doppelschichten zu sehr großen Abweichungen und ist nicht mehr anwendbar.

b) $z \gg 1 ; \kappa \cdot x \ll 1 ;$

$$y = z - \exp(z/2) \cdot \kappa \cdot x ; \quad (19)$$

Gleichung (19) gilt nur für die Anfangsneigung des Potentials in der Nähe der Oberfläche.

$$c) z \gg 1; \quad \kappa \cdot x \gg 1;$$

$$y = 4 \exp(-\kappa \cdot x); \quad \text{oder} \quad \psi = \frac{4 k T}{v e} \exp(-\kappa \cdot x); \quad (20)$$

Gleichung (20) zeigt, daß das Potential im äußeren Teil wieder rein exponentiell abfällt und von ψ_0 unabhängig wird.

Ist ψ_0^* bekannt, kann die Oberflächenladungsdichte σ aus der Anfangsneigung der Potentialkurve $(\frac{d\psi}{dx})_{x=0}$ berechnet werden:

$$\sigma = - \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} = \sqrt{\frac{2 n \epsilon k T}{\pi}} \sinh(z/2); \quad (21)$$

[Ladungen/cm²]

für kleine Werte von ψ_0 gilt angenähert:

$$\sigma \approx \frac{\epsilon \kappa}{4 \pi} \cdot \psi_0; \quad (21a)$$

Elektrochemisches Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Außenlösung vorausgesetzt, wird ψ_0 lediglich durch die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen (z.B. Ag^+ oder J^- für AgJ -Teilchen oder H^+ und OH^- bei Metalloxiden) bestimmt und bleibt unabhängig von der Neutralelektrolytkonzentration und vom Teilchenabstand (die letzte Aussage gilt vermutlich nicht uneingeschränkt). Die Doppelschichtladung nimmt entsprechend Gleichung (21) mit steigender Konzentration und Wertigkeit der Gegenionen zu. Da bei sehr kleinen Teilchenabständen die Anfangsneigung $(\frac{d\psi}{dx})_{x=0}$ der Potentialkurve durch Überlagerung abnimmt (vergl. Abb. 30), muß nach Gleichung (21) auch σ abnehmen (vergl. Abb. 31). Die Abnahme von σ gewinnt erst bei sehr kleinen Abständen ($2d < 1/\kappa$) an Bedeutung.

* ψ_0 wird nach der Nernst'schen Gleichung aus der Konzentration c der potentialbestimmenden Ionen berechnet:

$$\psi_0 = \frac{k T}{e} \ln \frac{c}{c_0}; \quad (22)$$

c_0 : Konzentration der potentialbestimmenden Ionen am isoelektrischen Punkt;

(Lyklema (41))

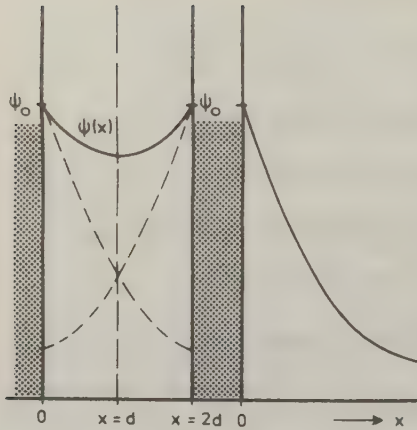


Abbildung 30:

Überlagerung der Potentialkurven zwischen zwei Plättchen; $\psi_0 = \text{konst.}$
(Verwey/Overbeek (1c))

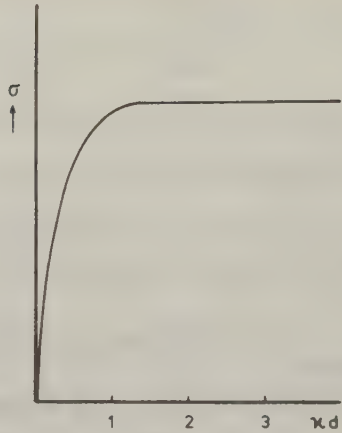


Abbildung 31:

Oberflächenladung als Funktion des Abstandes; $\psi_0 = \text{konst.}$
(Verwey/Overbeek (1d))

Im Fall konstanter Ladung, also z.B. bei Schichtsilicaten, muß das Oberflächenpotential mit Hilfe von Gleichung (21) aus der vom Kristallbau her bekannten Ladungsdichte berechnet werden:

$$\sinh(z/2) = \sigma \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2 n \epsilon k T}} ; \quad (21)$$

Konstante Ladung bedeutet eine Erniedrigung von ψ_0 mit steigender Elektrolytkonzentration und eine Erhöhung von ψ_0 bei Verkleinerung des Teilchenabstandes.

Stern (42) hat eine Verfeinerung des Doppelschichtmodells vorgenommen, indem er die endliche Ausdehnung der Gegenionen und spezifische Wechselwirkungen dieser Ionen mit der Oberfläche berücksichtigte.

sichtigte. Die Gegenionenschicht wird unterteilt in eine schmale, nicht-diffuse Ionenschicht, die sich direkt an die Oberfläche anlagert (Stern-Schicht) und in eine diffuse Schicht (Gouy-Schicht), in der die Ionenkonzentration allmählich nach außen hin abnimmt. Abbildung 32 zeigt, daß sich durch Einführung der Stern-Schicht auch der Verlauf der Potentialkurve ändert: von der Oberfläche mit ψ_0 bis zur Grenze der Stern-Schicht (äußere Helmholtz-Ebene) mit ψ_s nimmt das Potential linear ab, in der Gouy-Schicht hat es dann den bekannten exponentiellen Abfall. Die vorher angegebenen Gleichungen werden durch das Stern'sche Modell nur insofern berührt, als für ψ_0 nun ψ_s (Stern-Potential) eingesetzt werden muß.

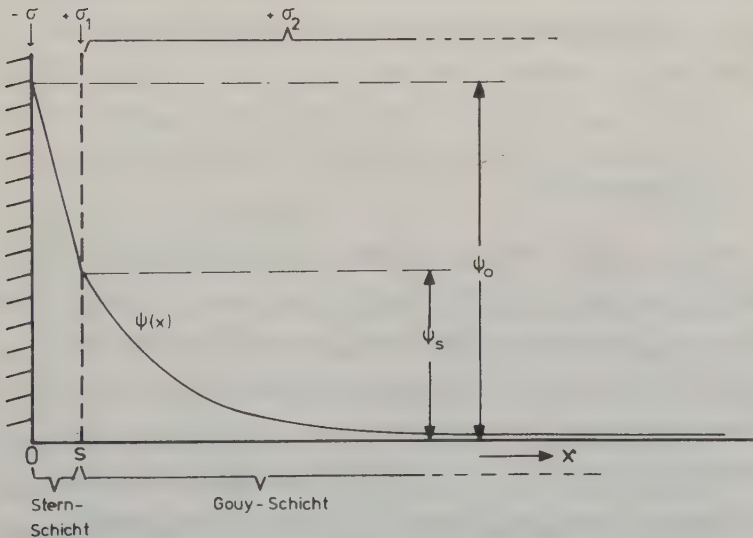


Abbildung 32: Elektrische Doppelschicht nach Stern

Die Ladung σ_1 , die in der Sternschicht konzentriert ist, kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\sigma_1 = \frac{N_1 v e}{1 + \frac{N_A}{M n} \exp \left(- \frac{v e \psi_s + \varphi}{k T} \right)} ; \quad (23)$$

N_1 : Zahl der Adsorptionsplätze pro cm^2 ;

N_A : Avogadro'sche Zahl;

M : Molekulargewicht des Lösungsmittels;

φ : spezifisches Adsorptionspotential der Gegenionen.

Das Stern'sche Modell der elektrischen Doppelschicht ist vermutlich für die Schichtsilicate von besonderer Bedeutung. Einerseits sind die Wechselwirkungen der verschiedenen Kationen mit den Schichtoberflächen unterschiedlich, andererseits sind die Schichten vermutlich selbst für unterschiedliche Stern-Potentiale verantwortlich (vergl. S. 95).

5.3.2. Abstoßungsenergien

Bei Annäherung zweier Teilchen überlappen sich ihre elektrischen Doppelschichten (genauer: der diffuse Teil der Gegenionenschicht). Das führt zu einer Erhöhung ihrer freien Energie und bedeutet Abstoßung. Eigentliche Ursache der Abstoßung ist entweder eine erzwungene Verminderung der Doppelschichtladung bei konstantem Oberflächenpotential oder eine erzwungene Erhöhung dieses Potentials bei konstanter Ladung, denn Potential und Ladung können während der Annäherung zweier Doppelschichten nicht gleichzeitig konstant gehalten werden. Beide Prozesse erfordern Arbeit, die mit der Abstoßungsenergie gleichzusetzen ist.

Die elektrostatische Abstoßungsenergie V_R ist eine Funktion von folgenden unabhängigen Variablen: Oberflächenpotential ψ_0 bzw. Oberflächenladungsdichte σ ; Teilchenabstand $2d$; Elektrolytkonzentration n ; Valenz der Gegenionen v ; Dielektrizitätskonstante ϵ und absolute Temperatur T (die letzten beiden Größen werden für wässrige Systeme bei Raumtemperatur als Konstanten behandelt). n , v , ϵ und T werden durch Kappa ausgedrückt. ($\kappa = \sqrt{\frac{8 \pi n e^2 v^2}{\epsilon k T}}$)

Die exakte Berechnung von V_R auf der Grundlage der fundamentalen Differentialgleichung (Gleichung 15) ist mathematisch sehr aufwendig. Verwey/Overbeek (1e) gaben für eine Reihe von Oberflächenpotentialen die exakten Abstoßungsenergien bei konstantem Potential als Funktion von κd an. Allgemein gilt für die Abstoßungskurven, wie Abb. 33 zeigt, daß V_R mit steigendem κ in der Nähe der Oberfläche zwar sehr groß wird, aber viel steiler abfällt als bei kleineren κ -Werten. Das ist eine direkte Folge der Kompression der diffusen Gegenionenschicht mit steigender Elektrolytkonzentration und mit höheren Ionenladungen.

Einfache Näherungsbeziehungen stehen für nicht zu starke Wechselwirkungen zweier elektrischer Doppelschichten (bei kleinen Abständen ($\kappa d < 1$) für kleines ψ_0 oder bei größerem ψ_0 für größere Abstände ($\kappa d > 1$)) zur Verfügung. Daneben gibt es Tabellen mit exakt berechneten Abstoßungsenergien. Die folgende Aufstellung enthält die wichtigsten Arbeiten und Näherungsgleichungen. Die angegebenen Gleichungen beschränken sich dabei auf den Fall ebener paralleler Doppelschichten (Plättchen).

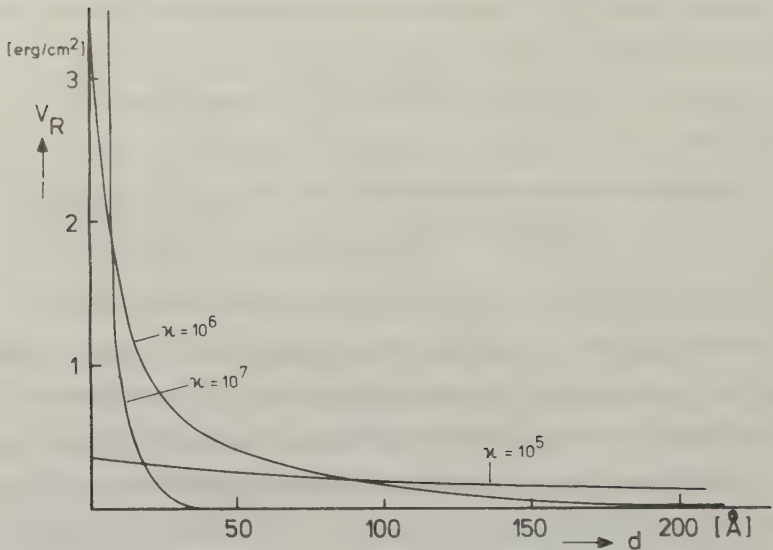


Abbildung 33: Abstoßungsenergie zwischen zwei ebenen Doppelschichten;
 $z = 6$ (154 mV); exakte Berechnung nach Verwey/Overbeek (1f)

5.3.2.1. Berechnung von V_R^ψ (konstantes Potential)

1) Verwey-Overbeek

Tabellierte V_R^ψ -Werte für Oberflächenpotentiale bis 256 mV als Funktion von κd ; exakte Berechnung (1e).

Näherungsgleichung für größere Abstände ($\kappa d > 1$), gültig für beliebige Oberflächenpotentiale (1g):

$$V_R^\psi = \frac{64 \pi \kappa T}{\kappa} \gamma^2 \exp(-2 \kappa d); \quad (24)$$

$$\text{mit } \gamma = \frac{\exp(z/2) - 1}{\exp(z/2) + 1} \quad (\approx 1 \text{ für große } z);$$

$$z = \frac{v e \psi_0}{k T};$$

Gleichung (24) liefert leicht höhere Abstoßungsenergien als die exakte Berechnung. Sie wird in der Literatur als LSA (= linear superposition approximation) bezeichnet.

Debye-Hückel-Näherung, gilt nur für kleine Oberflächenpotentiale ($\psi_0 < 50$ mV), (1h):

$$V_R^\psi = \frac{2 n k T}{\kappa} z^2 (1 - \tanh(\kappa d)) ; \quad (25)$$

Kombination von Gleichung (24) und (25) ergibt eine Beziehung für alle Fälle mit nicht zu starker Wechselwirkung (1i):

$$V_R^\psi = - \frac{32 n k T}{\kappa} \gamma^2 (1 - \tanh(\kappa d)) ; \quad (26)$$

2) Derjaguin (43)

Derjaguin gab erstmals Lösungen für den Fall unterschiedlicher Oberflächenpotentiale an ($\psi_{01} \neq \psi_{02}$; 2-Komponenten-System) und fand, daß die Abstoßungskurven bei einem bestimmten Teilchenabstand ein Maximum haben. Seine Formeln sind jedoch nicht einfach zu handhaben.

3) Devereux, de Bruyn (44)

Exakte Berechnungen auf der Grundlage der fundamentalen Differentialgleichung (Gleichung 15), auch für ungleiche Teilchen, d.h.

$\psi_{01} \neq \psi_{02}$; umfangreiche Tabellen.

4) Hogg, Healy, Fuerstenau (45)

Die Arbeit beschränkt sich auf die Debye-Hückel-Näherung und erweitert Gl. (25) auf die Abstoßung von Teilchen mit unterschiedlichem Oberflächenpotential (2-Komponenten-System):

$$V_R^\psi = \frac{\epsilon \kappa}{8 \pi} (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) (1 - \coth(2\kappa d) + 2 \psi_{01} \psi_{02} \operatorname{cosech}(2\kappa d)) ; \quad (27)$$

Eine analoge Beziehung wird auch für kugelförmige Teilchen mit unterschiedlichen Radien abgeleitet. Bei kleinen Teilchenabständen kann V_R^ψ nach Gleichung (27) negativ werden (= Anziehung), auch wenn ψ_{01} und ψ_{02} gleiches Vorzeichen haben.

5.3.2.2. Berechnung von V_R^σ (konstante Ladung)

Im Fall konstanter Oberflächenladungsdichte ist die elektrostatische Abstoßungsenergie bei kleinen Teilchenabständen ($\kappa d < 1$) wesentlich größer als im Fall konstanten Potentials, weil die Oberflächenpotentiale bei Annäherung sehr stark ansteigen. Während sich Teilchen mit unterschiedlichen aber konstanten Potentialen bei geringen Abständen sogar rein elektrostatisch anziehen können, (jedenfalls nach Hogg, Healy und Fuerstenau), besteht bei konstanter Ladung immer Abstossung. Werden die Abstände größer ($\kappa d > 1$), liefern beide elektrostatischen Grenzbedingungen praktisch gleiche Abstoßungsenergien.

1) Frens und Overbeek (46; 47)

Frens wies erstmals darauf hin, daß auch für Systeme mit potentialbestimmenden Ionen die Annahme konstanter Doppelschichtladung gerechtfertigt sein kann, da die Zeitdauer einer Kollision von zwei Teilchen aufgrund Brown'scher Molekularbewegung um Größenordnungen kleiner sein kann, als die Zeit, die zur Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts zwischen Oberfläche und Außenlösung benötigt wird. Seine Gleichungen liefern unter Zuhilfenahme der Tabellen aus Verwey/Overbeek (1e) die exakten V_R^σ -Werte für ebene und kugelförmige Doppelschichten identischer Teilchen.

2) Wiese, Healy (48)

Gleichung zur Berechnung von V_R^σ für kugelförmige Teilchen mit unterschiedlichen Radien und unterschiedlichen Oberflächenpotentialen; Debye-Hückel-Näherung.

3) Usui (49)

Zusammenstellung aller Gleichungen zur Berechnung von V_R^ψ und V_R^σ für Plättchen und für kugelförmige Teilchen auf der Grundlage der Debye-Hückel-Näherung.

$$\begin{aligned} V_R^\sigma &= V_R^\psi + \frac{\varepsilon \kappa}{4 \pi} (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) (\coth(2\kappa d) - 1) \quad (28) \\ &= \frac{\varepsilon \kappa}{8 \pi} (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) (\coth(2\kappa d) - 1) + 2 \psi_{01} \psi_{02} \operatorname{cosech}(2\kappa d) ; \end{aligned}$$

Im Falle konstanter Ladung gibt ψ_0 das Oberflächenpotential bei unendlichem Teilchenabstand an, also das der isolierten Doppelschicht. Gleichung (28) gilt für Plättchen mit unterschiedlichen Oberflächenpotentialen (2-Komponenten-System). Die Debye-Hückel-Näherung ist für konstante Ladung an sich nicht mehr gerechtfertigt, da bei kleinen Abständen große Oberflächenpotentiale auftreten, für die diese Näherungsmethode eben gerade nicht mehr anwendbar ist.

4) Honig, Mul (50)

Tabellen mit exakt berechneten Abstoßungsenergien bei konstantem Potential und konstanter Ladung für identische Plättchen und identische kugelförmige Teilchen im Potentialbereich zwischen $\psi_0 = 6.4 \text{ mV}$ und $\psi_0 = 256 \text{ mV}$. Daneben werden noch Näherungsgleichungen für kleine und große Abstände abgeleitet.

5) Gregory (51; 52)

Mit Hilfe einer neuen Methode, der "Kompressionsnäherung", wird eine Gleichung für V_R^σ angegeben, die im Vergleich mit exakt berechneten Werten nur geringe Abweichungen auch bei kleinen Abständen zeigt:

$$V_R^\sigma = \frac{2 n k T}{\kappa} \left[2 \bar{z} \ln \left(\frac{B + \bar{z} \coth(\kappa d)}{1 + \bar{z}} \right) - \ln(\bar{z}^2 + \cosh(2 \kappa d)) + B \sinh(2 \kappa d) + 2 \kappa d \right]; \quad (29)$$

$$\bar{z} = \frac{z_1 + z_2}{2}; \quad B = \sqrt{1 + \bar{z}^2 \operatorname{cosech}^2(\kappa d)};$$

z_1, z_2 : Oberflächenpotentiale bei unendlichem Abstand;

Gleichung (29) ist für den Fall $z_1 = -z_2$ nicht anwendbar und nicht für $z \gg 2$.

5.3.2.3. Abstoßungsenergie $V_R^{\psi-\sigma}$ bei Wechselwirkung zwischen Teilchen konstanten Potentials und konstanter Ladung

Kar, Chander und Mika (53) betrachteten die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen elektrischen Doppelschichten, von denen die eine konstantes Potential, die andere konstante Ladung hat. Sie entwickelten Gleichungen zur Berechnung von $V_R^{\psi-\sigma}$ für Plättchen und für kugelförmige Teilchen nach der Debye-Hückel-Näherung für kleine Potentiale.

$$V_R^{\psi-\sigma} = \frac{1}{2} \left[2 \sigma_2 \psi_1 \operatorname{sech}(2 \kappa d) + (4 \pi \sigma_2^2 / \epsilon \kappa - \epsilon \kappa \psi_1^2 / 4 \pi) \times (\tanh(2 \kappa d) - 1) \right]; \quad (30)$$

ψ_1 : konstantes Oberflächenpotential der Teilchensorte 1;

σ_2 : konstante Oberflächenladungsdichte der Teilchensorte 2.

Gleichung (30) gilt für ebene Doppelschichten (Plättchen) und kleine Oberflächenpotentiale und liefert $V_R^{\psi-\sigma}$ -Werte, die zwischen denen

von V_R^ψ und V_R^σ liegen. Praktische Bedeutung kann diese Art der Wechselwirkung bei der Kanten-Flächen-Wechselwirkung von Schicht-silicatplättchen haben oder für Systeme, in denen neben Schicht-silicaten kolloidale Oxide (z.B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) vorliegen.

5.4. Kombination von Anziehung und Abstoßung:

Gesamtwechselwirkungsenergie

Durch einfache paarweise Addition von Anziehungs- und Abstoßungskurven erhält man die Gesamtwechselwirkungsenergie V_t zweier Teilchen als Funktion ihres Abstandes:

$$V_t = V_A + V_R ; \quad (31)$$

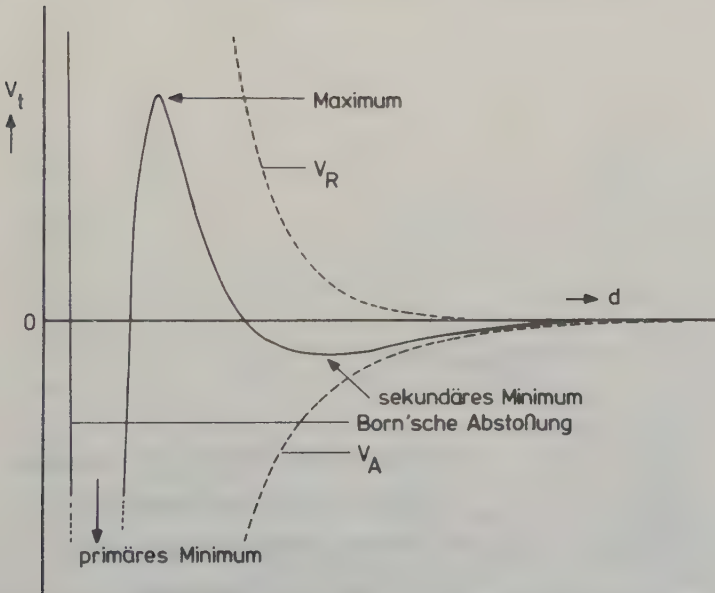


Abbildung 34: Gesamtwechselwirkungskurve (schematisch)

Abbildung 34 zeigt die charakteristischen Merkmale einer Gesamtwechselwirkungskurve: bei kleinen Abständen ein tiefes Minimum (primäres Minimum), weil die van-der-Waals-Anziehung wesentlich stärker als die elektrostatische Abstoßung wird. Bei großen Teilchenabständen kann die Anziehung noch einmal leicht überwiegen (sekundäres Minimum), da V_A mit d^{-x} (x variiert zwischen 1 und 7) abfällt und langsamer gegen Null geht als V_R , das mit $\exp(-\kappa d)$ abfällt. Im Bereich mittlerer Teilchenabstände ($d \approx 1/\kappa$) wird die Abstoßung größer als die Anziehung, es tritt ein Maximum auf. Die Höhe des Maximums hängt von der Elektrolytkonzentration des Mediums ab. In sehr verdünnten Lösungen ist es sehr flach, mit steigender Elektrolytkonzentration wird es zunächst sehr steil und hoch und fällt dann wiederum sehr schnell ab. (Abb. 35, 36)

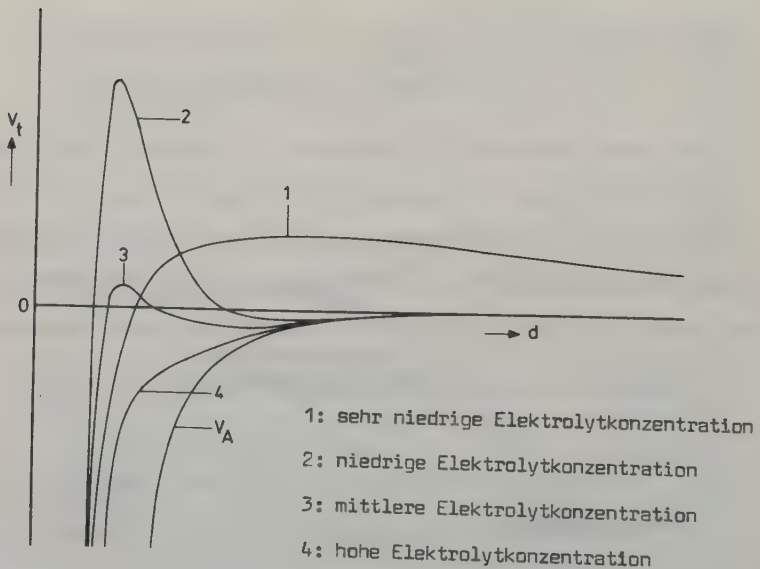


Abbildung 35: Charakteristische Formen der Wechselwirkungskurven bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen

Aus der Form der Wechselwirkungskurve (vergl. Abb. 35) kann die Stabilität bzw. das Koagulationsverhalten einer Dispersion unmittelbar abgelesen und erklärt werden. Ein hohes Maximum (Kurven 1 und 2, Abb. 35) verhindert das Zusammentreten der Teilchen (hohe Aktivierungsenergie für die Koagulation), die kolloidale Lösung ist stabil. Langsame Koagulation setzt ein, wenn die Höhe des Maximums mit kT vergleichbar wird und von einem Teil der Partikeln überschritten werden kann (Kurve 3, Abb. 35). Verschwindet das Maximum völlig, d.h. V_t wird Null oder negativ, führt jeder Teilchenzusammenstoß zu bleibendem Kontakt und die kolloidale Lösung koagulierte: schnelle Koagulation (Kurve 4, Abb. 35).

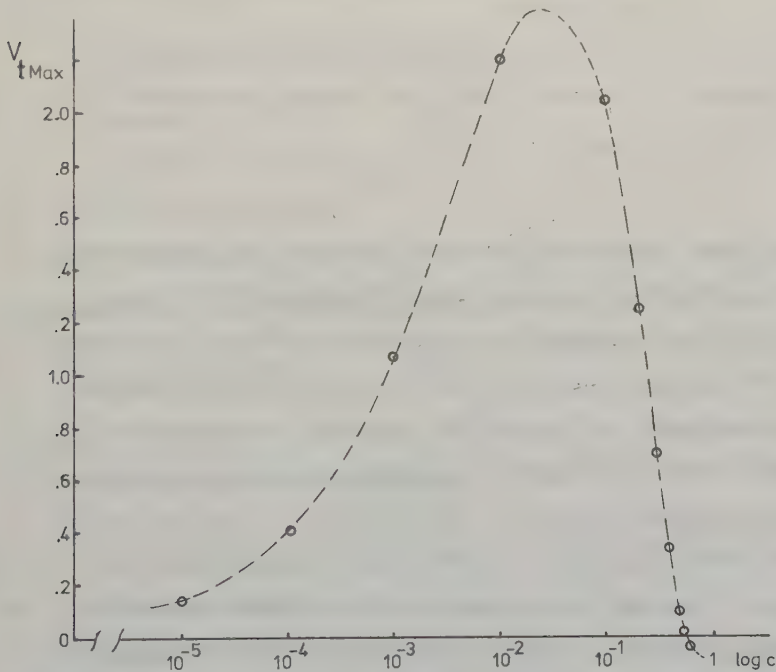


Abbildung 36: Höhe der Maxima von Gesamtwechselwirkungskurven in Abhängigkeit von der 1-1 Elektrolytkonzentration am Beispiel M 1 ($\sigma = 2.9 \times 10^4$ [esu/cm²])

Berührt das Maximum genau die Abszisse, dann ist:

$$V_t = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dV_t}{dd} = 0 ;$$

aus diesen beiden Bedingungen läßt sich die kritische Koagulationskonzentration errechnen (vergl. S. 97). Für hohe Oberflächenpotentiale ist sie proportional zu $1/v^6$ (1j). Dieses Ergebnis entspricht der Erfahrung der Schulze-Hardy-Regel, nach der die kritischen Koagulationskonzentrationen von 1-1, 2-1 und 3-1 Elektrolyten folgende Werte haben:

1-1 : 25 - 150 mmol/l

2-1 : 0.5 - 2 mmol/l

3-1 : 0.01 - 0.1 mmol/l

Demgegenüber liefert die Theorie, allerdings für symmetrische Elektrolyte (1-1, 2-2, 3-3 Elektrolyte) Koagulationskonzentrationen im Verhältnis:

$$1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} \quad \text{oder} \quad 100 : 1.6 : 0.13 .$$

Das flache, sekundäre Minimum ist im Zusammenhang mit dem Begriff "Flocculation" von Bedeutung. Während "Koagulation" für Teilchenaggregationen im primären Minimum gebraucht werden soll, beschreibt die "Flocculation" die Assoziation im sekundären Minimum oder auch die Verbrückung von Teilchen durch langkettige Polymermoleküle (Ottewill (54)). Ein System im sekundären Minimum zeichnet sich durch große Teilchenabstände ($10 - 1000 \text{ \AA}$) aus und läßt sich wesentlich leichter reversibel in ein stabiles Sol überführen als ein System im primären Minimum. Beispiele für die Erscheinung des sekundären Minimums sind die "Schiller-Schichten" oder anisotrope Phasen in Lösungen des Tabakmosaikvirus oder Tactoidbildungen in Solen plättchenförmiger Teilchen.

5.5. Koagulationsgeschwindigkeit

Die grundlegenden Arbeiten zur Berechnung der Koagulationsgeschwindigkeit kolloidaler Systeme gehen auf Smoluchowski (55) und auf Fuchs (56) zurück.

Im Fall schneller Koagulation bestimmt nur die Häufigkeit Brown'scher Zusammenstöße die Maximalgeschwindigkeit der Koagulation. Smoluchowski nahm an, daß die Anfangsgeschwindigkeit durch einen bimolekularen Prozeß bestimmt wird:

$$-\frac{dn}{dt} = k_0 n^2; \quad (32)$$

Integration liefert:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = k_0 t; \quad n = \frac{n_0}{1 + k_0 t n_0};$$

n_0 : Teilchenzahl bei $t = 0$;

n : Teilchenzahl nach der Zeit t ;

k_0 : Geschwindigkeitskonstante;

Bei der "Koagulationszeit" $t_{1/2}$ gilt: $n = \frac{n_0}{2}$ und $t_{1/2} = \frac{1}{k_0 n_0}$;

Nach Smoluchowski ist $k_0 = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot 2 \cdot a$ und somit:

$$t_{1/2} = \frac{1}{8 \pi D a n_0}; \quad (33)$$

Mit dem Diffusionskoeffizienten $D = \frac{k T}{6 \pi \eta a}$ hängt $t_{1/2}$ nur von der Anfangskonzentration der Teilchen ab:

$$t_{1/2} = \frac{3 \eta}{4 k T n_0} = \frac{2 \times 10^{11}}{n_0} \left[\frac{\text{sec}}{\text{cm}^3} \right] \text{ für Wasser bei } 25^\circ \text{C}.$$

a : Teilchenradius (Kugeln)

η : Viskosität des Dispersionsmediums

k : Boltzmannkonstante

Herrschen zwischen den Teilchen auch Abstoßungskräfte, wird die Koagulationsgeschwindigkeit durch eine Energiebarriere erniedrigt, und die Koagulationszeit verlängert sich um einen Faktor W :

$$t_{1/2} \text{ (langsam)} = t_{1/2} \text{ (schnell)} \times W ;$$

Fuchs gab einen Zusammenhang an zwischen W und der Gesamtwechselwirkungsenergie V_t kugelförmiger Teilchen:

$$W = 2 a \int_{2a}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_t}{kT}\right)}{R^2} dR ; \quad (35)$$

R ist der Abstand zwischen den Kugelzentren und wird $= 2 a$ bei Berührung. W wird Stabilitätsfaktor (stability ratio) genannt und gibt das Verhältnis von langsamer zu schneller Koagulation an. Der Wert von W hängt vor allem von der Höhe des Maximums der Wechselwirkungskurve ab. Ein verdünntes Sol gilt als stabil, wenn W größer als 10^5 ist, ein konzentriertes Sol sollte als Stabilitätskriterium $W > 10^9$ haben.

Nach Gl. (35) sollten Dispersionen mit großen Teilchen (großer Radius a) stabiler sein als solche mit kleineren Teilchen ($1k$). Experimentelle Untersuchungen von Reerink/Overbeek (4) und von Ottewill/Shaw (6) an Dispersionen kugelförmiger Partikeln mit bekannten Größenverteilungen haben die theoretisch erwartete Stabilitätsabhängigkeit bisher jedoch nicht bestätigt. (Overbeek (57))

6. Diskussion

6.1. Vergleich der Näherungsgleichungen

In Abbildung 37a) und b) wurden die exakt berechneten Abstoßungsenergien bei konstanter Ladung nach den Tabellen von Honig und Mul (50) mit den Näherungsgleichungen von Usui (Gl.(28), Debye-Hückel-Näherung), von Verwey/Overbeek (Gl.(24), LSA) und von Gregory (Gl.(29), "Kompressionsnäherung") verglichen. Als Oberflächenpotential wurde $z = 2$ (Abb. 37a) und $z = 10$ (Abb. 37b) gewählt, als Elektrolytkonzentration jeweils 0.1 N 1-1 Elektrolyt. Im Fall niedrigen Potentials liefert die "Kompressions-Näherung" die beste Übereinstimmung mit den genauen Werten, für $d > 10 \text{ \AA}$ ($\kappa d > 1$) sind alle Näherungsgleichungen gut verwendbar. Bei hohem Oberflächenpotential ist als Näherungsgleichung nur noch die LSA brauchbar, obwohl sie an sich nur für die Bedingung konstanten Potentials gilt (Abb. 37b). Bei der Anwendung der Gleichungen muß noch berücksichtigt werden, daß das Oberflächenpotential z bzw. ψ_0 von der Neutralelektrolytkonzentration und von der Entfernung zweier Oberflächen abhängt. Letztere Einschränkung kann bei nicht zu kleinen Abständen ($\kappa d > 0.5$) vernachlässigt werden.

6.2. Koagulationskonzentrationen von Beidellit und Montmorillonit

6.2.1. Phosphathaltige Suspensionen

Aus den mit Hilfe der Alkylammoniummethode bestimmten mittleren Kationendichten $\bar{\xi}$ der verwendeten Smectite lassen sich die mittleren Oberflächenladungsdichten $\bar{\sigma}$ berechnen:

$$\bar{\sigma} = \bar{\xi} \times \frac{4.77 \times 10^{-10}}{10^{-16} \times 46.5}; \quad (36)$$

$\left[\frac{\text{esu}}{\text{cm}^2} \right]$

(1 Formeleinheit (FE) $\hat{=}$ $46.5 \text{ \AA}^2 = 46.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$)

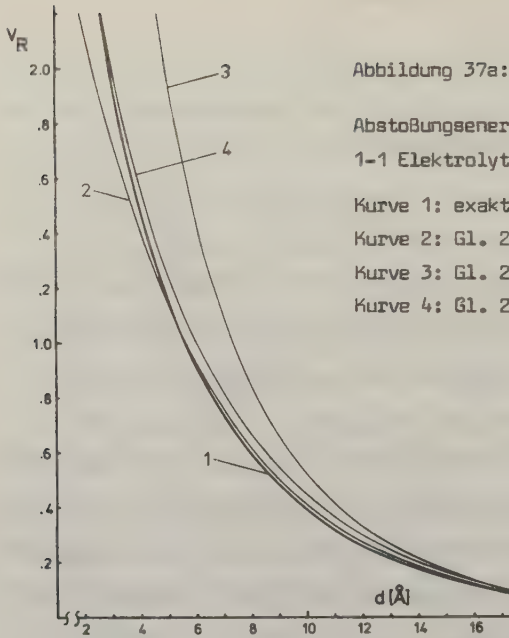


Abbildung 37a:

Abstoßungsenergie V_R für $z = 2$; 0.1 N
1-1 Elektrolyt

Kurve 1: exakte Werte (Honig/Mul)

Kurve 2: Gl. 24 (LSA)

Kurve 3: Gl. 28 (Usui)

Kurve 4: Gl. 29 (Gregory)

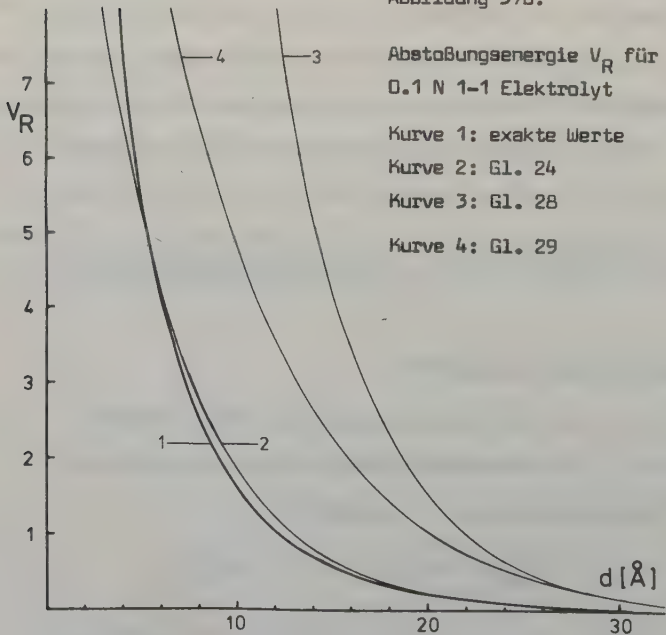


Abbildung 37b:

Abstoßungsenergie V_R für $z = 10$;
0.1 N 1-1 Elektrolyt

Kurve 1: exakte Werte

Kurve 2: Gl. 24

Kurve 3: Gl. 28

Kurve 4: Gl. 29

Tabelle 15: Oberflächenladungsdichten

	$\bar{\xi}$ [Ladung/FE]	$\bar{\sigma}$ [esu/cm ²]
B 18/4	0.35	3.6×10^4
M 1	0.28	2.9×10^4
M 3	0.33	3.4×10^4

Gleichung (21) liefert dann die Oberflächenpotentiale z_{∞} in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration bei unendlichem Teilchenabstand:

$$\sinh(z/2) = \sigma \cdot \left(\frac{\pi}{2 n \varepsilon k T} \right)^{1/2}; \quad (21)$$

$$\text{mit: } \sinh(z/2) = x; \rightarrow z/2 = \ln (x + \sqrt{x^2 + 1}).$$

In Tabelle 16 sind die Oberflächenpotentiale von B 18/4 und M 1 für verschiedene Elektrolytkonzentrationen aufgeführt.

Mit den Oberflächenpotentialen nach Tabelle 16 wurden für M 1 die Gesamtwechselwirkungskurven bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen nach Gl. 24 berechnet (Abb. 38a und b) mit $A = 5 \times 10^{-13}$ erg. Die kritische Koagulationskonzentration liegt hier zwischen 0.55 und 0.6 N 1-1 Elektrolyt: bei 0.55 mol/l hat die Kurve noch ein kleines Maximum im positiven Teil, bei 0.6 mol/l ist die gesamte Kurve bereits negativ, d.h. Anziehung überwiegt.

Größenordnungsmäßig stimmt dieser Bereich mit den experimentell gefundenen Werten in phosphathaltiger Suspension überein (vergl. Tab. 7, S. 44). Das kann als Beweis dafür gelten, daß es in Gegenwart von Natriumpyrophosphat tatsächlich nur zu Flächen-Flächen-Wechselwirkung zwischen Smectitteilchen kommt.

Tabelle 16: Oberflächenpotentiale von Beidellit B 18/4 und Montmorillonit M 1 in Abhängigkeit von der 1-1 Elektrolytkonzentration nach Gl. (21)

c [mol/l]	Beidellit B 18/4			Montmorillonit M 1		
	z	ψ_0 [mV]	γ	z	ψ_0 [mV]	γ
10^{-6}	15.3	392	~ 1	14.8	379	~ 1
10^{-5}	13.0	332	0.997	12.5	320	0.996
10^{-4}	10.7	274	0.990	10.2	261	0.988
10^{-3}	8.4	215	0.97	7.9	210	0.962
10^{-2}	6.1	156	0.908	5.64	142	0.887
10^{-1}	3.8	97.3	0.74	3.4	87	0.691
0.2	3.16	81	0.658	2.76	70.6	0.598
0.3	2.79	71.5	0.603	2.42	62	0.541
0.4	2.54	65	0.561	2.18	55.8	0.497
0.5	2.35	60.2	0.528	2.0	51.2	0.462
0.6	2.2	56.3	0.501	1.87	48	0.436
0.7	2.08	53.2	0.478	1.76	45	0.414
0.8	1.98	50.7	0.458	1.67	42.7	0.395
0.9	1.89	48.4	0.44	1.59	40.7	0.378
1.0	1.82	46.6	0.425	1.52	39	0.363

$$z = \frac{v e \psi_0}{k T}; \quad \psi_0 = z \cdot 25.6 \text{ für } v = 1 \text{ in Wasser bei Raumtemperatur;}$$

$$\gamma = \frac{\exp(z/2) - 1}{\exp(z/2) + 1};$$

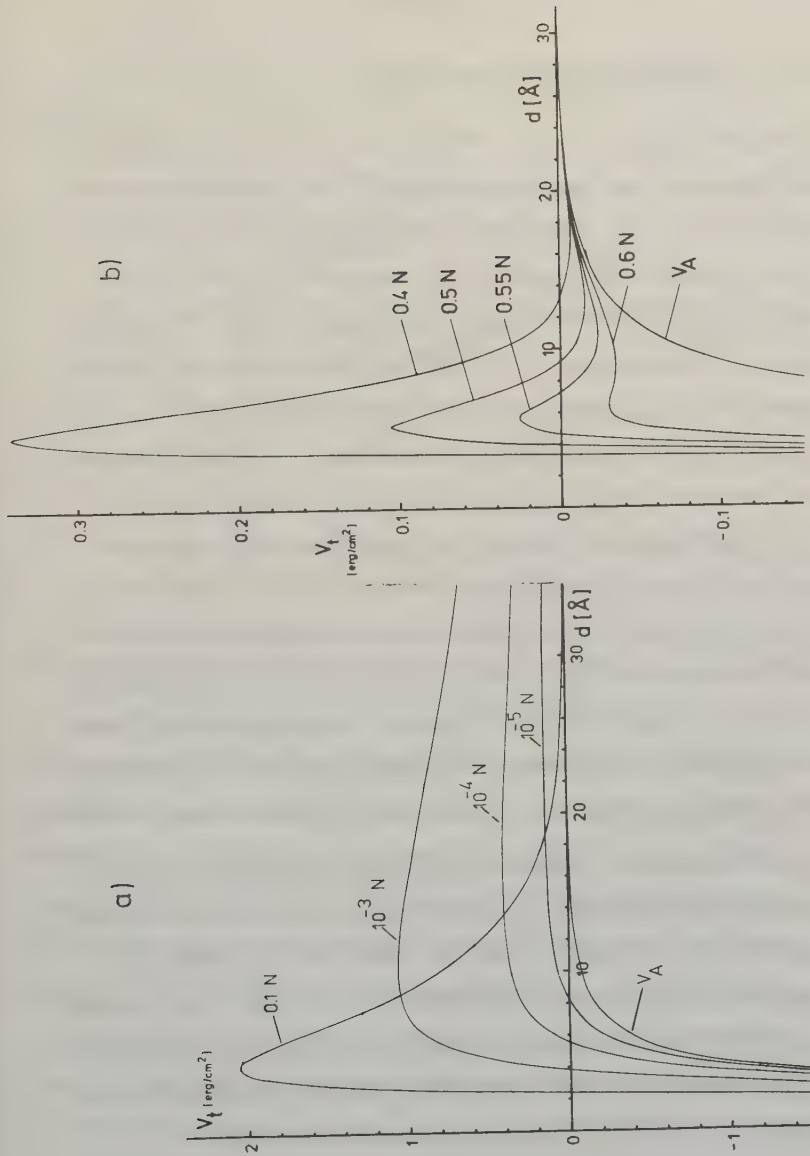


Abbildung 38: Gesamtwechselwirkungskurven von Montmorillonit M 1 bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen (nach Gl. 24)
a) niedrige Konzentrationen
b) hohe Konzentrationen nahe des Koagulationsbereichs

6.2.2. Berücksichtigung der Stern-Schicht

Die Wechselwirkungskurven der Abb. 38 wurden zunächst ohne Annahmen über Änderungen des Oberflächenpotentials in der Stern-Schicht berechnet. Die aus der Ladungsdichte der Smectite über Gl. (21) ermittelten Oberflächenpotentiale ψ_0 in Abhängigkeit von der Neutral-elektrolytkonzentration (Tab. 16) wurden direkt in Gl. (24) eingesetzt. Für Montmorillonit (M 1) ist die Übereinstimmung der aus diesen Wechselwirkungskurven erwarteten Koagulationskonzentration (0.55 - 0.6 N) mit dem photometrisch bestimmten Wert (~ 0.62 N) zwar recht gut, aber schon die Anwendung der Rechnung auf Beidellit führt zu einem unbefriedigenden Ergebnis. Bei einer Elektrolytkonzentration von 0.65 N besitzt Beidellit noch ein kleines Maximum (Abb. 39), da er aufgrund seiner höheren mittleren Schichtladung auch ein höheres Oberflächenpotential als der Montmorillonit hat. Er sollte also ein stabileres Sol als Montmorillonit bilden. Experimentell wurde jedoch das Gegenteil gefunden: der M 1 war stabiler als der M 3 und dieser war stabiler als der B 18/4. (vergl. Tab. 5, S. 42 und Tab. 7, S. 44)

Zur Erklärung dieser Erscheinung muß das den Abbildungen 38 und 39 zugrundeliegende, einfache Gouy'sche Modell der elektrischen Doppelschicht durch das genauere Stern'sche Modell ersetzt werden. Entscheidend für das Koagulationsverhalten ist dann nicht mehr das Oberflächenpotential ψ_0 , sondern das an der Grenze zur diffusen Ionenschicht auftretende Stern-Potential ψ_s , das vom Verhältnis der Ladungsdichten $\sigma_1 : \sigma_2$ in Stern- und Gouy-Schicht abhängt.

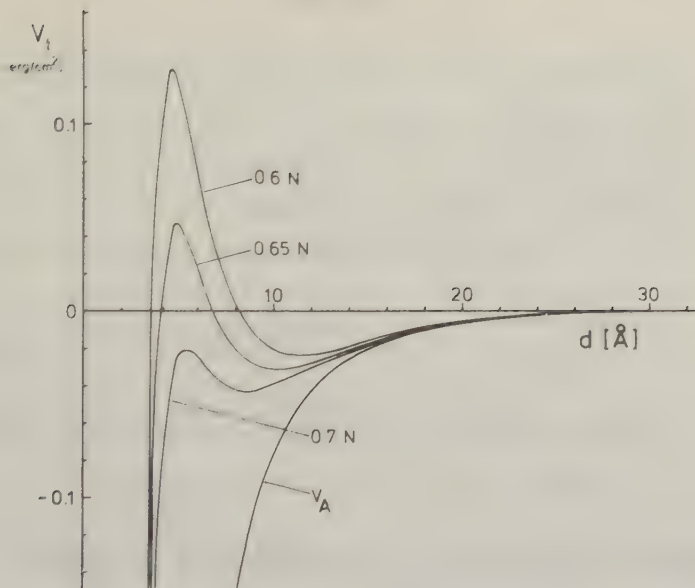


Abbildung 39: Gesamtwechselwirkungskurven von Beidellit B 18/4 (Gl. 24)

Montmorillonit und Beidellit unterscheiden sich nicht nur in ihrer Kationendichte bzw. Schichtladung, sondern auch durch montmorillonitische und beidellitische Ladungsverteilung (vergl. S. 8). Beim höher geladenen Beidellit sollte wegen seiner vermutlich vorwiegenden beidellitischen Ladungsverteilung ein größerer Anteil von Gegenionen in der Stern-Schicht adsorbiert sein als bei dem vorwiegend montmorillonitisch geladenen Montmorillonit. Der lineare Potentialabfall in der Stern-Schicht müßte also beim Beidellit größer sein als beim Montmorillonit. In Abb. 40 ist schematisch gezeigt, wie der höher geladene Beidellit durch einen größeren Potentialabfall in der Stern-Schicht ein kleineres Stern-Potential ψ_s erhalten kann als der Montmorillonit.

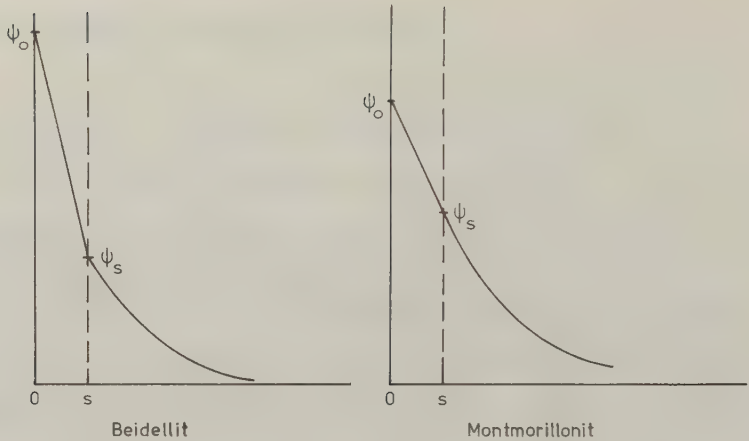


Abbildung 40: Potentialabfall in der Stern-Schicht von Beidellit und Montmorillonit

Nach den vorliegenden Ergebnissen aus den Koagulationstests ergibt sich die Reihenfolge der Stern-Potentiale zu:

$$\psi_s \text{ B 18/4} < \psi_s \text{ M 3} < \psi_s \text{ M 1} .$$

Dem würde eine Zunahme beidellitischer Ladungsverteilung vom M 1 über M3 zum B 18/4 entsprechen. Möglicherweise ist die Zunahme beidellitischer Ladungsverteilung und damit die Zunahme der Ladung σ_1 in der Stern-Schicht (d.h. abnehmendes Stern-Potential) ein Grund für die nur noch teilweise oder ganz fehlende Peptisation höher geladener Dreischichtminerale, z.B. der Vermiculite.

Das Stern-Potential kann zwar nicht direkt gemessen werden, aber man kann versuchen, ψ_s aus der kritischen Koagulationskonzentration zu berechnen, wenn man annimmt, daß das für die Koagulation maßgebende Potential mit dem Stern-Potential identisch ist.

Nach Verwey/Overbeek (11) läßt sich aus den beiden Bedingungen

$$V_t = V_A + V_R = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dV_t}{dd} = 0 \quad (\text{vergl. S. 86})$$

ein Zusammenhang zwischen kritischer Koagulationskonzentration und Oberflächenpotential herleiten. Für dünne Plättchen (halber Teilchenabstand d groß im Vergleich zur Plättchendicke δ) ergibt sich:

$$\left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] c = 4.1 \times 10^{-6} \times \frac{\gamma^{4/3}}{A^{2/3} v^{10/3}} ; \quad (37)$$

$$\gamma = \frac{c^{3/4} A^{1/2} v^{5/2}}{9.1 \times 10^{-5}} = \frac{\exp(z/2) - 1}{\exp(z/2) + 1} ;$$

$$z = 2 \ln\left(\frac{1 + \gamma}{1 - \gamma}\right) ;$$

Rechnungsgang:

Für V_A wird eine Vereinfachung der Gl. (11) eingesetzt:

$$V_A = - \frac{\delta^2 A}{32 \pi d^4} ; \quad (\text{für } d \gg \delta) \quad (11a)$$

und für V_R die LSA (Gl. (24)):

$$V_R = \frac{64 \pi k T}{\chi} \gamma^2 \exp(-2 \chi d) ; \quad (24)$$

$$\frac{dV_A}{dd} = \frac{4}{d} V_A ; \quad \frac{dV_R}{dd} = -2 \chi V_R ;$$

$$-2 \chi V_R = \frac{4}{d} V_A ;$$

$\chi d = 2$; eingesetzt in (24) und (11a)

$$\begin{aligned} \frac{64 \pi k T}{\chi} \gamma^2 \exp(-4) &= \frac{\delta^2 A \chi^4}{32 \pi d^4 \chi^4} \\ &= \frac{\delta^2 A}{32 \pi 16} \chi^4 ; \end{aligned}$$

Auflösung nach n (mit $\delta = 6.6 \text{ \AA} = 6.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$):

$$n = \frac{32 (kT)^{7/3} \epsilon^{5/3} \gamma^{4/3}}{\delta^{4/3} A^{2/3} (ve)^{10/3} \pi \exp(8/3)}$$

$$\left[\frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^3} \right]$$

$$= 2.47 \times 10^{12} \frac{\gamma^{4/3}}{A^{2/3} v^{10/3}} ;$$

$$c = \frac{n}{N_A} 10^6 = 4.1 \times 10^{-6} \frac{\gamma^{4/3}}{A^{2/3} v^{10/3}} ; \quad (37)$$

$$\left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right]$$

Gl. (37) zeigt sofort die Hauptschwierigkeit bei der Interpretation der Koagulationskonzentrationen. γ läßt sich in Abhängigkeit von der Koagulationskonzentration nur dann eindeutig berechnen, wenn die Hamakerkonstante A genügend genau bekannt ist. Hinzu kommt, daß Gl. (37) für den Fall konstanten Potentials abgeleitet wurde. Bei Smectiten ist jedoch das Oberflächenpotential bzw. auch das Stern-Potential von der Neutralelektrolytkonzentration abhängig. In Tab. 17 wurden für zwei verschiedene Werte von A die Stern-Potentiale von Beidellit und Montmorillonit berechnet. Unter den genannten Einschränkungen können diese Werte nur als grobe Näherungswerte betrachtet werden.

Tabelle 17: Stern-Potentiale von B 18/4 und M 1 nach Gleichung 37

$c_{\text{Koag.}}$ $\left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right]$	$A = 5 \times 10^{-13} [\text{erg}]$			$A = 2 \times 10^{-13} [\text{erg}]$		
	γ	z_s	ψ_s [mV]	γ	z_s	ψ_s [mV]
420 (B 18/4)	0.721	3.64	93.1	0.456	1.97	50.4
620 (M 1)	0.965	8.09	207	0.611	2.84	72.7

Eine andere Möglichkeit zur näherungsweise Bestimmung des Stern-Potentials besteht in der Messung von Zeta-Potentialen (vergl. 6.2.4., S.103). Man nimmt hier an, daß das Potential an der Scherebene zwischen Teilchenhülle und Außenlösung (Zeta-Potential) mit dem Stern-Potential zusammenfällt. Da jedoch die Potentiale von Basis- und Prismenflächen der Silicateschichten sehr verschieden sein können, liefert diese Methode nur "Brutto"-Zeta-Potentiale von Smectitteilchen, die keine genaue Aussage über das tatsächliche Zeta- bzw. Stern-Potential der negativ geladenen Basisflächen zulassen.

6.2.3. Phosphatfreie Suspensionen

Die bisher betrachtete Flächen-Flächen-Wechselwirkung zwischen Smectitplättchen ist offenbar nur unter Zusatz besonderer Peptisierungsmittel wie Natriumpyrophosphat möglich. In phosphatfreien, schwach sauren Suspensionen wurden auffallend niedrige kritische Koagulationskonzentrationen gefunden, die auf eine andere Art der Wechselwirkung und auf sehr kleine elektrostatische Abstoßungsenergien schließen lassen. In Tabelle 18 sind einige Koagulationskonzentrationen aus der Literatur im Vergleich mit den eigenen Werten aufgeführt.

Tabelle 18: Kritische Koagulationskonzentrationen von Montmorilloniten

Smectit	$\text{Na}^+ \text{ }^c$ (mol/l)	Bestimmungsmethode	Autoren
Wyoming-Bentonit	0.0035	Viskosität Lichtstreuung	Kahn, 1958 (58)
Volclay Montm.	0.008	Lichtstreuung	Ferreiro/Helmy, 1974 (59)
Montm. Chambers Wards Nr. 23	0.0035	Lichtstreuung "Rayleigh-Ratio"	Swartzen-Allen/ Matijewic, 1976 (60)
B 18/4	~ 0.018	Lichtstreuung	eigene Arbeit
M 1	~ 0.032	Lichtstreuung	eigene Arbeit

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Werten sind vermutlich durch die Unterschiedlichkeit der Proben und durch nicht einheitliche Vorbehandlung (Reinigung, Na-Eintausch) der Tone bedingt.

Der experimentelle Befund, daß trotz eindeutig beobachtbarer Koagulation und Sedimentation keine (001)-Röntgeninterferenzen gefunden wurden (vergl. S. 50), kann zunächst nur als Beweis fehlender Flächen-Flächen-Aggregation gelten. Für die verbleibenden Möglichkeiten der Kanten-Flächen- und Kanten-Kanten-Verknüpfung müssen die Eigenschaften der elektrischen Doppelschichten über den Prismenflächen näher diskutiert werden, die vor allem vom pH-Wert der wässrigen Suspensionen abhängen. Unter pH 3.5 sind Smectit-Suspensionen instabil (vergl. S.56), bis pH 6 oder 7 sind sie labil, d.h. sie koagulieren bei Zusatz geringer Mengen Elektrolyt. Über pH 7 nimmt die Stabilität gegen Neutralsalz stark zu, man benötigt zur Koagulation Salzkonzentrationen, wie sie für die Flächen-Flächen-Aggregation notwendig sind und in phosphathaltigen Suspensionen gefunden wurden. Erst oberhalb pH 11 - 12 beginnen die Suspensionen wieder zu koagulieren.

Unter der Annahme, daß die Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht über den Prismenflächen (Kanten) der Smectitplättchen näherungsweise mit denen von reinen SiO_2 - bzw. Al_2O_3 -Solen verglichen werden können, kommt man zu einer grob befriedigenden Erklärung des pH-abhängigen Koagulationsverhaltens von Na-Smectitsuspensionen.

SiO_2 besitzt nur im stark sauren Bereich ein positives ζ -Potential, der isoelektrische Punkt (IEP) liegt knapp über pH 2, darüber wird das ζ -Potential zunehmend negativ. (Ney (61)). Al_2O_3 hat bis zu einem pH-Wert von 8.5 - 9 ein positives, darüber ein negatives ζ -Potential (Balzer, Lange (62)). Wie in Abb. 41 angedeutet ist, müßte das Gesamtpotential der Prismenflächen noch im sauren Bereich von positiven

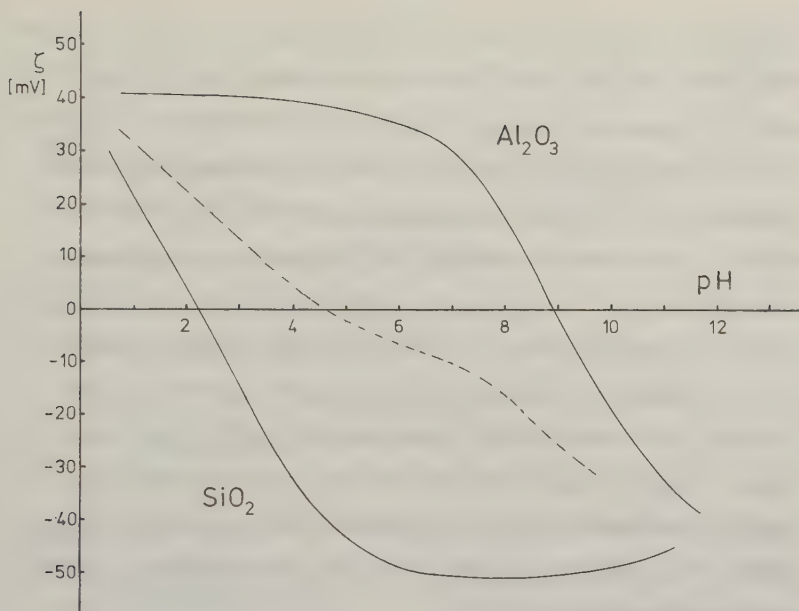


Abbildung 41: ζ -Potentiale von SiO_2 und Al_2O_3 in Abhängigkeit vom pH-Wert.

----- : Mittelwert, entspricht möglicherweise dem ζ -Potential einer Prismenfläche

zu negativen Werten umschlagen. Da die Oktaederschicht zwischen zwei Tetraederschichten liegt, ist der Einfluß des negativen SiO_2 -Potentials möglicherweise stärker, so daß das Potential schon bei etwas kleineren pH-Werten als 4 - 5 negativ wird. Direkte Messungen des ζ -Potentials an Smectiten geben über den IEP der Prismenflächen keine Auskunft, da das ζ -Potential wegen der hohen negativen Ladungen der Basisflächen bei jedem pH-Wert negativ ist. Swartzen-Allen/Matijevic (63) fanden zwischen pH 8 und 10 einen starken Anstieg des negativen ζ -Potentials.

Unter $\text{pH} \sim 3,5$ koagulieren Brechmittsuspensionen spontan (60) durch heterokoagulation (positive Kante gegen negative Fläche, vgl. S. 20). Die bei $\text{pH} \sim 3,5$ beginnende schwache Stabilität elektrolytfreier Suspensionen spricht dafür, daß bereits hier ein kleines negatives Oberflächenpotential der Prismenflächen auftritt. Nach Gl. (31) entspricht einer Koagulationskonzentration von $10 - 20 \text{ mol/l}$ ein Oberflächenpotential von $5 - 10 \text{ mV}$. In diesem Bereich sind also die Kanten wie die Flächen negativ geladen, allerdings mit sehr niedriger Ladungsdichte und einer entsprechend hohen Anfälligkeit gegenüber Elektrolytzusatz. Bei Zugabe geringer Mengen Elektrolyt wird demnach eine Kanten-Flächen- und auch eine Kanten-Kanten-Koagulation auftreten. Gegenüber den Verhältnissen im stark sauren Bereich erfolgt die Koagulation aber durch Kompression der diffusen Ionenschichten und nicht durch Heterokoagulation.

Bei höheren Salzkonzentrationen tritt eine Umwandlung der Kanten-Flächen-Aggregation in Flächen-Flächen-Aggregation ein, mit paralleler Orientierung der Plättchen. Ab $\sim 0,2 \text{ N}$ 1-1 Elektrolyt findet man schwache (001)-Reflexe.

Im alkalischen Bereich ist die Abstoßung zwischen Kanten und Flächen dann groß genug, um einer Suspension hohe Unempfindlichkeit gegen Elektrolytzusatz zu verleihen. Wird die kritische Koagulationskonzentration überschritten, setzt vermutlich sofort Flächen-Flächen-Aggregation ein.

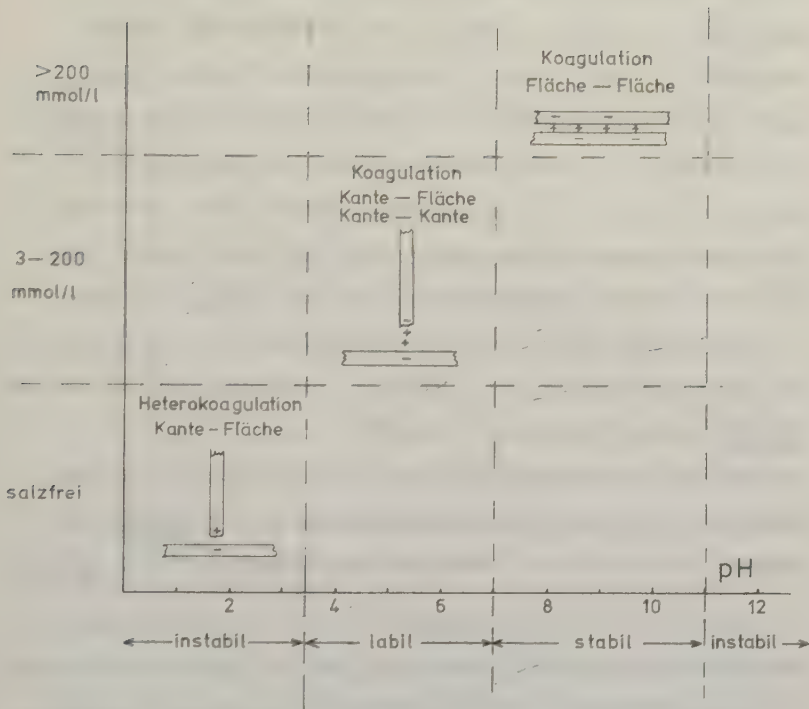


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Aggregationmöglichkeiten von Smectitplättchen in Abhängigkeit vom pH-Wert

6.2.4. Zeta-Potential-Messungen

Obwohl die Interpretation von ζ -Potential-Messungen an Smectiten problematisch ist (vergl. S. 99), wurde versucht, die unerwartete Reihenfolge der Koagulationskonzentrationen von M 1, M 3 und B 18/4 ($c_{M\ 1} > c_{M\ 3} > c_{B\ 18/4}$) durch Bestimmung des ζ -Potentials zu überprüfen. Der M 1 sollte demnach das höchste, der B 18/4 das niedrigste ζ -Potential haben.

Vermutlich infolge der Ungenauigkeit der einfachen Meßmethode - Beobachtung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzlinie zwischen Suspension und klarer Lösung im elektrischen Feld in einem U-Rohr - wurden sowohl in phosphatfreier wie auch in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -haltiger Lösung keine signifikanten Unterschiede zwischen den drei Smectiten gefunden (Abb. 43a und b). In phosphatfreier Suspension ergab die Messung eine Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen von $\sim 3.3 \mu\text{m}/\text{sec}$. Das entspricht einer Teilchenbeweglichkeit von $\sim 1.8 \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{sec}} / \frac{\text{V}}{\text{cm}} \right]$ und einem ζ -Potential von $\sim 40 \text{ mV}^*$. In $0.01 \text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung ($\text{pH} \sim 8$) betrug die Wanderungsgeschwindigkeit $\sim 10 \mu\text{m}/\text{sec}$, die Beweglichkeit $\sim 5.4 \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{sec}} / \frac{\text{V}}{\text{cm}} \right]$ und das ζ -Potential $\sim 116 \text{ mV}^*$.

Zum Vergleich: Swartzen-Allen/Matijevic (60, 63) fanden für Na-Montmorillonit bis $\text{pH} 8$ eine Teilchenbeweglichkeit von $\sim 2 \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{sec}} / \frac{\text{V}}{\text{cm}} \right]$ und zwischen $\text{pH} 8$ und 10 einen Anstieg der Beweglichkeit auf $\sim 3.2 \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{sec}} / \frac{\text{V}}{\text{cm}} \right]$. Die wesentlich höhere Wanderungsgeschwindigkeit der Smectitteilchen in phosphathaltiger Lösung ist wiederum ein Beweis für die Neutralisierung der positiven Ladungen an den Prismenflächen bzw. der erhöhten negativen Randladungen.

* Berechnung des ζ -Potentials

Gemessen wird die Wanderungsgeschwindigkeit $W \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right]$, indem man die Verschiebung der Grenzlinie gegen die Zeit t aufträgt.

$$\zeta = \frac{6 \pi \eta}{\epsilon} \cdot u \cdot 300^2 = 2.196 \times 10^5 \times u \text{ [mV]}$$

$$u = \frac{W}{E} = \frac{W}{U} d \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{V sec}} \right] = 10^4 \times \frac{\mu\text{m}}{\text{sec}} / \frac{\text{V}}{\text{cm}}$$

- U : Gleichspannung;
- d : Elektrodenabstand;
- E : Feldstärke;
- u : Teilchenbeweglichkeit;
- η : Viskosität des Mediums;
- ϵ : Dielektrizitätskonstante des Mediums;

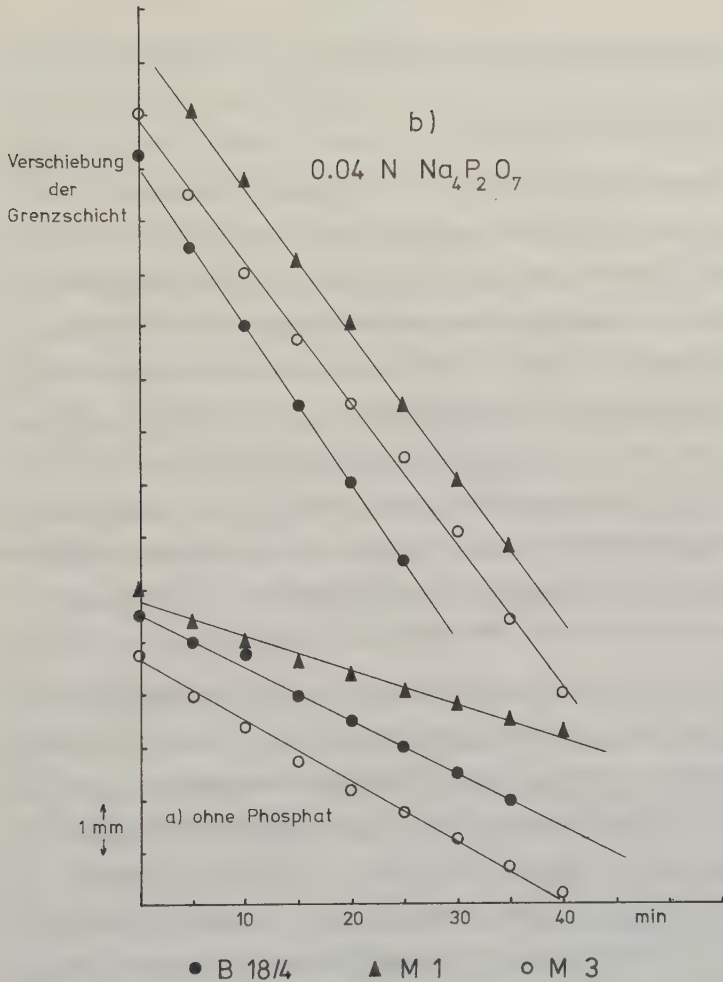


Abbildung 43: Wanderungsgeschwindigkeiten von M 1, M 3 und B 18/4 im elektrischen Feld

a) phosphatfreie Suspensionen

b) 0.01 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung, pH ~ 8

Smectitkonzentration: 2.5 mg/ml

90 Volt Gleichspannung

(Die Meßpunkte der einzelnen Smectite sind zur besseren Übersicht in Richtung der Ordinate verschoben)

6.3. Die Koagulation von Mischsuspensionen

6.3.1. Theoretische Voraussagen

Streng genommen handelt es sich bei den Mischsuspensionen von Beidellit und Montmorillonit um die Mischung zweier polydisperser Systeme. Die Größenverteilung der Plättchen sei zunächst außer Acht gelassen, da in die Gleichungen der elektrostatischen Wechselwirkung für parallele ebene Flächen keine Größenparameter eingehen. (Im Anziehungsterm tritt nur die Plättchendicke δ auf, die für alle Plättchen gleich ist.) Die breiten Bereiche der Ladungsverteilung von B 18/4 und M 1 werden ebenfalls vernachlässigt: es wird so getan, als ob in der Mischsuspension nur zwei Teilchensorten vorkommen: niedrig geladene Teilchen mit niedrigem Oberflächenpotential und höher geladene Teilchen mit höherem Oberflächenpotential.

Mit diesen Vereinfachungen können die in Kap. 5 angegebenen Gleichungen für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen ungleich hoch geladenen Teilchen konstanter Oberflächenladungsdichte zur Voraussage des Koagulationsverhaltens von Suspensionen unterschiedlich geladener Smectite verwendet werden. Jede der zur Verfügung stehenden Gleichungen liefert das gleiche qualitative Ergebnis: bei konstanter Ladungsdichte (d.h. die Ladungsdichte der Teilchenoberfläche bleibt bei Änderung der Elektrolytkonzentration und des Plättchenabstands konstant) liegt die Abstoßungsenergie zwischen niedrig und hoch geladenen Teilchen immer zwischen den Abstoßungsenergien der Einzelkomponenten. Im Falle konstanten Potentials ist dagegen eher eine Absenkung der Wechselwirkungsenergie zwischen ungleichen Teilchen oder sogar Umkehr in elektrostatische Anziehung zu erwarten.

Für das Koagulationsverhalten einer Mischsuspension aus verschiedenen hoch geladenen Smectiten bedeutet das, daß bei allmählicher Erhöhung der Elektrolytkonzentration zuerst die niedrig geladene Komponente koaguliert, dann die Mischung und zuletzt die hochgeladene Komponente. Haben die niedrig geladenen Teilchen genügend Zeit, um praktisch quantitativ zu koagulieren, stehen für die Bildung eines Mischkoagulates keine oder nur mehr sehr wenig niedrig geladene Teilchen zur Verfügung und man erhält, wenn überhaupt, nur geringe Mengen Mischkoagulat.

Nach Gleichung 28 (Usui, Debye-Hückel-Näherung) wurde ein Modell für konstante Ladungsdichte durchgerechnet: Komponente 1 mit $\psi_{01} = 20$ mV und Komponente 2 mit $\psi_{02} = 50$ mV. Kurve 1 in Abbildung 44a gibt die Abstoßungsenergie zwischen den niedrig geladenen Teilchen wieder, Kurve 2 zwischen niedrig und hoch geladenen Teilchen und Kurve 3 zwischen den hoch geladenen Teilchen.

Die Debye-Hückel-Näherung wurde vor allem deshalb für das Beispiel gewählt, weil ein direkter Vergleich mit dem Fall konstanten Potentials möglich ist (Gl. 27, Hogg, Healy, Fuerstenau). Die Rechnung nach Gl. 27 ergibt für das soeben verwendete Beispiel die Kurven der Abbildung 44b. Danach verhält sich die Mischung jetzt nahezu gleichartig mit der niedrig geladenen Komponente, d.h. es könnten schon im Anfangsstadium der Koagulation Mischkoagulate gebildet werden. (Kurve 2 wird hier bei sehr kleinen Abständen sogar negativ und man sollte daher erwarten, daß eine 2-Komponenten-Suspension bei konstantem Potential im Vergleich zu den Einzelkomponenten destabilisiert ist. Der negative Teil (= Anziehung) in Kurve 2 darf jedoch nicht überbewertet werden, da er erst bei solch kleinen Teilchenabständen auftritt, für die die Gesamtwechselwirkungskurve wegen der van-der-Waals-Anziehung normalerweise ohnehin schon negativ ist. Cooper (64) stellte für polydisperse

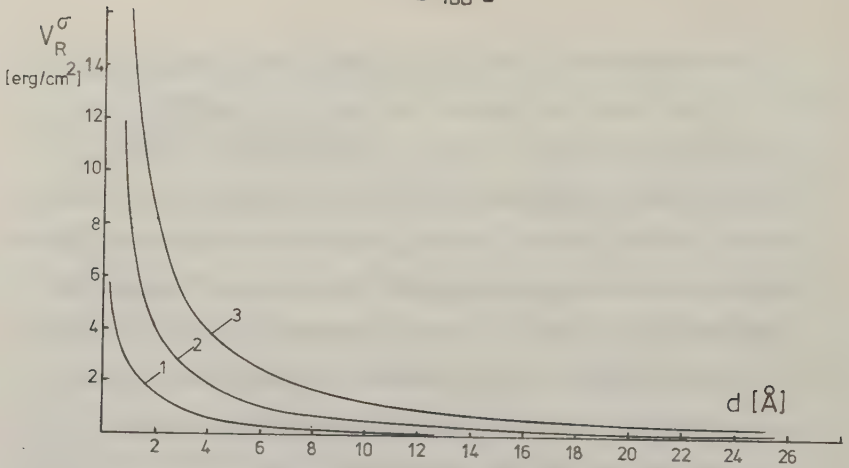


Abbildung 44a: Abstoßungsenergie V_R^σ (konstante Ladungsdichte) in einem 2-Komponenten-System; 0.01 N 1-1 Elektrolyt
 $\psi_{o1} = 20 \text{ mV}$; $\psi_{o2} = 50 \text{ mV}$;
 Kurve 1: V_R^σ 1-1; Kurve 2: V_R^σ 1-2; Kurve 3: V_R^σ 2-2;

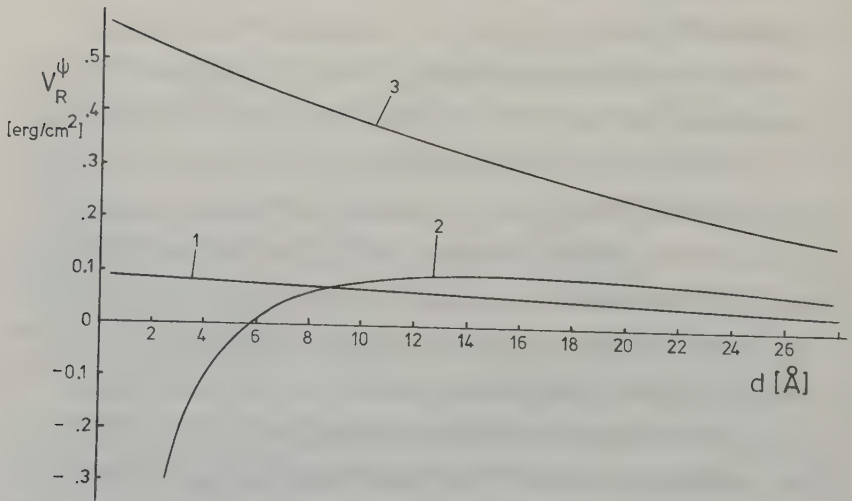


Abbildung 44b: Abstoßungsenergie V_R^ψ (konstantes Oberflächenpotential) in einem 2-Komponenten-System; 0.01 N 1-1 Elektrolyt
 $\psi_{o1} = 20 \text{ mV}$; $\psi_{o2} = 50 \text{ mV}$;
 Kurve 1: V_R^ψ 1-1; Kurve 2: V_R^ψ 1-2; Kurve 3: V_R^ψ 2-2;

Modellsysteme kugelförmiger Teilchen konstanten Potentials genauere Berechnungen auf der Grundlage der Debye-Hückel-Näherung an und fand, daß Systeme mit Teilchen verschiedener Oberflächenpotentiale und verschiedener Kugelradien im Vergleich zu monodispersen Systemen destabilisiert sein müssen.)

6.3.2. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

6.3.2.1. Koagulation aus 2-Komponenten-Suspensionen

Bei nicht zu kleiner Teilchengröße war das Koagulationsverhalten der Beidellit-Montmorillonit-Mischsuspensionen dadurch gekennzeichnet, daß sich die beiden Komponenten weder in ihrer Stabilität noch in der Zusammensetzung ihrer Koagulate wesentlich beeinflussten. Koagulation der Mischsuspensionen trat etwa bei den gleichen NaCl-Konzentrationen ein, bei denen auch die reinen Beidellit- und Montmorillonit-Suspensionen koagulierte wurden (Tab. 5, S. 42). In den Mischkoagulaten konnten beide Komponenten anhand der Alkylammoniumderivate nebeneinander identifiziert werden und in phosphathaltiger Lösung war auch eine präparative Trennung durch selektive Koagulation möglich: die Koagulationskonzentrationen der 1-Komponenten-Suspensionen lagen so weit auseinander, daß sich bei einer geeigneten mittleren NaCl-Konzentration der Beidellit nach 24 Stunden fast völlig abgesetzt hatte, während der Montmorillonit noch ein stabiles Sol bildete.

Diese Ergebnisse stimmen mit den theoretischen Betrachtungen (6.3.1.) für Plättchen mit konstanter Oberflächenladungsdichte überein. Ein Einfluß unterschiedlicher Größenverteilung der Komponenten kann ausgeschlossen werden, da gleichartige Fraktionen beider Smectite benutzt worden waren.

Über ein ähnliches Experiment, allerdings unter der Bedingung konstanten Potentials, berichteten Pugh und Kitchener (7): Sie konnten durch geeignete Wahl des pH-Wertes Rutil und Quarz aus einer Mischung voneinander trennen. Beide Kolloide hatten gleichen mittleren Teilchenradius, aber unterschiedliche Zeta-Potentiale.

Auch phosphatfreie 2-Komponenten-Suspensionen lieferten keine Hinweise auf Bildung von Mischkoagulaten: Beidellit und Montmorillonit konnten durch die Alkylammoniumderivate in gleicher Weise nebeneinander identifiziert werden wie bei den $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -haltigen Suspensionen. Die Vermischung scheint also durch mögliche Kanten-Flächen-Wechselwirkung nicht begünstigt zu werden.

6.3.2.2. Selektive Koagulation aus 1-Komponenten-Suspensionen ?

Die erfolgreiche selektive Koagulation von Beidellit und Montmorillonit aus Mischsuspensionen legte den Gedanken nahe, ob nicht auch eine selektive Koagulation der Lösungen, die nur Beidellit bzw. nur Montmorillonit enthalten, möglich ist. Nach den Ausführungen in Kap. 3.1. (S. 28) sind weder Beidellit noch Montmorillonit vollkommen homogen, sondern enthalten unterschiedlich hoch geladene Schichten, so daß durch selektive Koagulation möglicherweise hoch- und niedriggeladene Schichten getrennt werden könnten. Die Koagulationsbereiche der phosphathaltigen 1-Komponenten-Suspensionen waren noch weit genug, um eine mittlere NaCl-Konzentration einzustellen, bei der nach 24 Stunden nur ein Teil des Tons geflockt war, Entmischung in hoch- und niedriggeladene Anteile konnte jedoch in keinem Fall nachgewiesen werden: Die Alkylammoniumderivate von Bodensatz und stabilem Überstand hatten bei Beidellit und Montmorillonit identische Schichtabstände

(vergl. Tab. 9, S. 49). Wahrscheinlich hängt dies damit zusammen, daß die Schichtladung bei 1-Komponenten-Systemen innerhalb zweier Grenzwerte praktisch kontinuierlich variiert (vergl. Abb. 45).

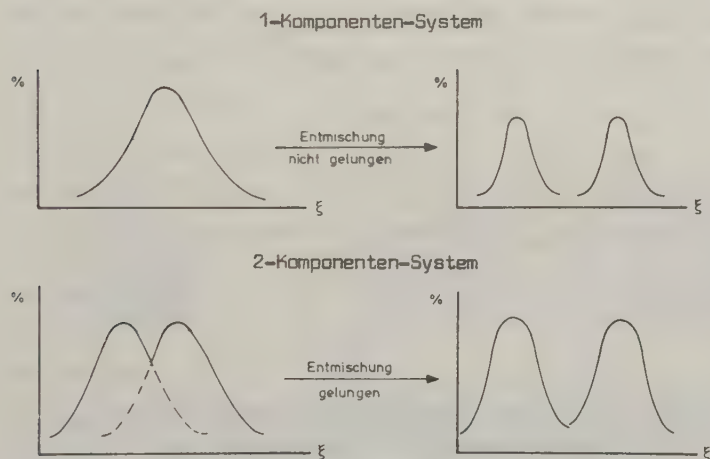
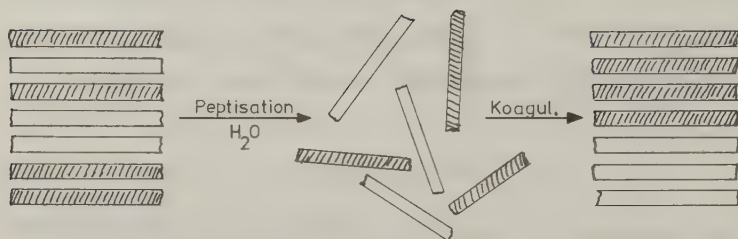


Abbildung 45: Schematische Darstellung der Entmischungsmöglichkeiten in 1-Komponenten- und 2-Komponenten-Suspensionen

Wenn zudem die Ladungsheterogenität nicht nur durch unterschiedlich hoch geladene Schichten zustande kommt, sondern auch durch unterschiedlich hoch geladene Bereiche der einzelnen Silicateschichten, ist mit Entmischung nicht zu rechnen (vergl. Abb. 46a und b).

Eine Entmischung in hoch- und niedriggeladene Anteile hatten Lagaly und Weiß (30) bei einem hochgeladenen Beidellit (B-II, Unterrupersoth) beobachtet. Dieser Na-Beidellit war aus hochverdünnter Suspension (1:10000) sehr langsam direkt mit n-Hexadecylammoniumchloridlösung geflockt worden und zeigte dann zwei (001)-Interferenzen mit $d_L = 22.1 \text{ \AA}$ und $d_L = 18.3 \text{ \AA}$. Der ursprüngliche Hexadecylammoniumbeidellit

a) Entmischung möglich



b) Entmischung nicht möglich

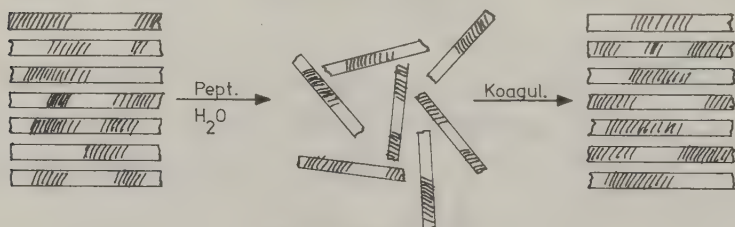


Abbildung 46: Einfluß der Ladungsheterogenität auf die Entmischung

a) unterschiedlich hoch geladene Schichten

b) unterschiedlich hoch geladene Bereiche innerhalb der Schichten

hatte nur eine (001)-Interferenz mit $d_L = 19.8 \text{ \AA}$. Als Ursache der Entmischung gaben die Autoren die große Heterogenität der Ladungsverteilung des B-II an. Ein anderer, mehr homogener Beidellit zeigte keinerlei Entmischung.

6.3.2.3. Mischkoagulation feinteiliger Fraktionen

Bei feinteiligen 2-Komponenten-Suspensionen (Fraktion 2) findet eine zumindest teilweise Vermischung von Beidellit- und Montmorillonitschichten statt. Eine gewisse Segregation der Beidellit- und Montmorillonitschichten war jedoch auch hier nachzuweisen, wenn auch wesentlich schwächer ausgeprägt als bei der grobteiligen Fraktion.

Koagulation sollte nicht erst einsetzen, wenn $V_t \leq 0$ wird, sondern schon früher, wenn die Gesamtwechselwirkungskurve noch ein niedriges Maximum besitzt. Dann können allerdings nur die Teilchen die Energiebarriere überwinden, deren kinetische Energie aufgrund thermischer Bewegung größer als die Abstoßungsenergie des Maximums ist. Kleine Teilchen sind dazu eher in der Lage als größere Teilchen, wie folgende Abschätzung zeigt:

Höhe des Maximums z.B.: $4 \times 10^{-3} \text{ [erg/cm}^2\text{]}$;

Teilchen mit einer Fläche von 10^{-8} cm^2 (Kantenlänge $10000 \text{ \AA}$) haben dann ein Maximum von $4 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} \right] \times 10^{-8} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Teilchen}} \right] = 4 \times 10^{-11} \left[\frac{\text{erg}}{\text{Teilchen}} \right] \hat{=} 10^3 \text{ kT/Teilchen}$, d.h. die Energiebarriere ist wesentlich höher als die thermische Energie von vielleicht 10 kT/Teilchen : Koagulation nicht möglich.

Teilchen mit 10^{-10} cm^2 (Kantenlänge $1000 \text{ \AA}$) haben ein Maximum von $4 \times 10^{-13} \text{ [erg/Teilchen]} \hat{=} 10 \text{ kT/Teilchen}$: Koagulation gerade möglich.

Teilchen mit 10^{-12} cm^2 (Kantenlänge $100 \text{ \AA}$) haben ein Maximum von $4 \times 10^{-15} \text{ [erg/Teilchen]} \hat{=} 10^{-2} \text{ kT/Teilchen}$: Koagulation.

Abb. 47 zeigt die Verhältnisse etwas anschaulicher für das Beispiel der Wechselwirkungskurve von M 1 in 0.55 M NaCl -Lösung (vergl. Abb. 38b, S. 93). Das Maximum hat hier eine Höhe von $2.5 \times 10^{-2} \text{ [erg/cm}^2\text{]}$. Erst Teilchen mit weniger als $1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ Fläche (Kantenlänge $\sim 400 \text{ \AA}$) haben eine kleinere Energiebarriere im Vergleich zur thermischen Energie von 10 kT .

Im Bereich langsamer Koagulation ($V_t > 0$) ist also die Koagulation kleiner Teilchen begünstigt. Dieser Effekt kann zwar die Unterschiede in der Ladungsdichte eines 2-Komponenten-Systems nicht überspielen, aber die Koagulation zwischen ungleich hoch geladenen Teilchen ist für kleine Teilchen wahrscheinlicher als für große Teilchen.

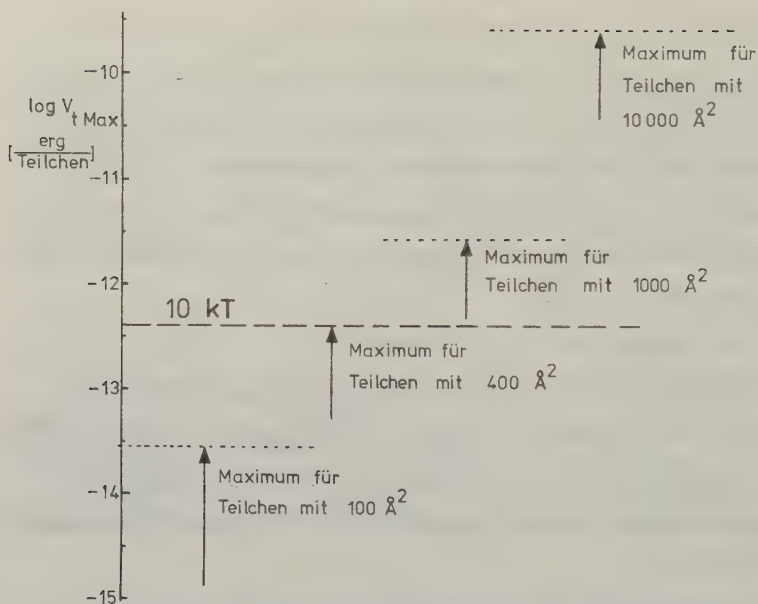


Abbildung 47: Maximum der Wechselwirkungskurve von M 1 in 0.55 M NaCl-Lösung, bezogen auf die Teilchenflächen

In Abb. 48 sind die auf die Teilchenfläche bezogenen Maxima der Wechselwirkungskurven zweier unterschiedlich hoch geladener Teilchensorten gegen die Elektrolytkonzentrationen aufgetragen, für die sie nach der LSA Gl. (24) berechnet wurden. In Abb. 48a wurde eine Teilchenfläche von $100 \text{ \AA}^2$ angenommen, in Abb. 48b eine Fläche von $200 \text{ \AA}^2$. Bei den kleineren Teilchen hat die niedrig geladene Komponente bei einer Konzentration von 0.4 [mol/l] ein Maximum von $\sim 8.5 \text{ kT}$, die höher geladene Komponente ein Maximum von $\sim 17.5 \text{ kT}$. Auch wenn die Koagulation nur zwischen niedrig geladenen Teilchen wegen der kleineren Barriere bevorzugt wäre, ist die Koagulation zwischen hoch- und niedriggeladenen Schichten nicht ausgeschlossen,

a)

b)

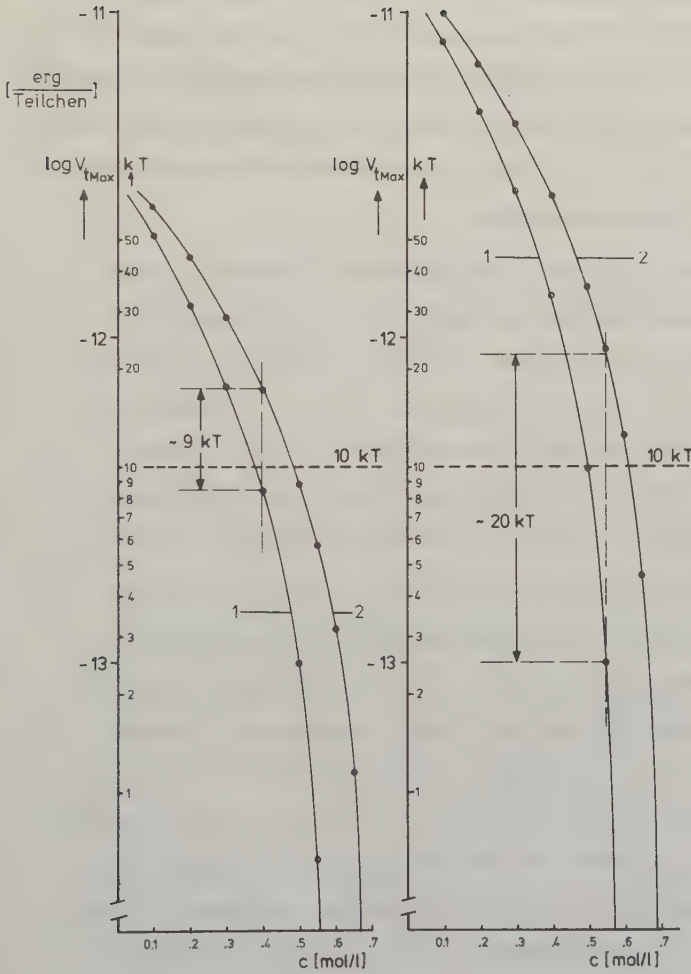


Abbildung 48: Effekt der Teilchengröße bei Mischungen unterschiedlich hoch geladener Smectitplättchen

a) Plättchen mit 100 Å^2

b) Plättchen mit 200 Å^2

Kurve 1: niedrig geladene Komponente

Kurve 2: hoch geladene Komponente

da die Differenz der Maxima nur ~ 9 kT beträgt. Die größeren Teilchen haben sogar bei der höheren Konzentration von 0.55 mol/l noch eine Differenz ihrer Maxima von ~ 20 kT und eine Mischkoagulation ist hier weniger wahrscheinlich. Diese Überlegungen lassen verstehen, daß bei der Mischkoagulation der feinteiligen Fraktion zwar teilweise noch Segregation auftreten kann, überwiegend aber eine Vermischung erfolgt.

In Widerspruch dazu scheint der experimentelle Befund zu stehen, daß die feinteilige Fraktion ungefähr die gleiche Koagulationskonzentration im Flockungstest hatte wie die grobteilige Fraktion. Auch Kahn (56) fand keine Abhängigkeit von der Teilchengröße bei der Koagulation von Wyoming-Montmorillonit mit NaCl. Überhaupt konnte die theoretisch zu erwartende höhere Stabilität größerer Teilchen noch nie experimentell befriedigend bestätigt werden (57).

Da im Flockungstest nur die Sedimentation beobachtet wird, kann über die eigentliche Koagulationsgeschwindigkeit nichts gesagt werden. Sedimentation tritt ein, wenn die koagulierten Aggregate so groß werden, daß sie sich in einer bestimmten Zeit absetzen (z.B. 24 h). Zur Bildung dieser Aggregate werden mehr kleine Teilchen benötigt als große Teilchen, d.h., auch wenn kleine Teilchen schneller koagulieren, brauchen sie möglicherweise genauso lange oder länger zur Bildung sedimentationsfähiger Aggregate wie große Teilchen. Im Bereich langsamer Koagulation sollten daher photo-metrische Methoden genauere Ergebnisse liefern.

Die Bestimmung der kritischen Koagulationskonzentration nach Reerink/Overbeek (4) beim Übergang von der langsamen zur schnellen Koagulation ($V_t \leq 0$) ist zur Ermittlung von Teilchengrößeneinflüssen ebenfalls ungeeignet, weil beim Verschwinden der Energiebarriere alle Teilchenzusammenstöße unabhängig von deren kinetischer Energie zur Koagulation führen.

Teil II: Peptisation von Schichtsilicaten

1. Einführung

Von Peptisation spricht man dann, wenn es möglich ist, ein koagulierendes Kolloid durch Elektrolytentzug (Verdünnen, Auswaschen, Dialyse) wieder in ein stabiles Sol zu überführen. Da bei vielen hydrophoben (elektrokratischen) Kolloiden die Repeptisation nicht immer möglich ist, hießen sie früher auch irreversible Kolloide. Es gibt jedoch viele experimentelle Beispiele für die Repeptisation elektrokratischer Kolloide (AgI , BaSO_4 , Metalloxide und -sulfide, Metallsole) (47). Verwendung von einwertigen Gegenionen zur Koagulation, Vermeidung der Alterung (Rekristallisation) geflockter Kolloide und die Zugabe von potentialbestimmenden Ionen erleichtern die Repeptisation.

Unter den elektrokratischen Kolloiden nehmen Li- und Na-Smectite eine Sonderstellung ein, da sie immer repeptisierbar sind, auch nach Alterung oder Trocknung im Vakuum. Diese unbegrenzte Redispersierbarkeit der Smectite ist durch ihren Aufbau aus Silicatschichten bedingt.

Rekristallisation im Sinne einer Verkleinerung der Oberfläche kann nicht eintreten, weil die Oberflächen der einzelnen Schichten als innere Oberflächen erhalten bleiben, und die Schichten untereinander nicht zusammenwachsen können. Die Repeptisation verläuft nicht bei allen Smectiten gleich, sie hängt ähnlich wie die Koagulation von der Höhe der Schichtladung und vermutlich auch von der Ladungsverteilung ab. Im folgenden Abschnitt wird der Versuch unternommen, die unterschiedliche Dispersierbarkeit verschiedener Smectite mit Hilfe der DLVO-Theorie zu erklären.

Von der technischen Anwendung der Tonminerale her ist bekannt, daß sich Bentonite trotz weitgehender Übereinstimmung in vielen Kenngrößen unterschiedlich gut aktivieren lassen ("Sodaaktivierung"). Vermutlich hängt dies wesentlich mit der Breite und Art der Ladungsverteilung zusammen. Die Verhältnisse der "Aktivierbarkeit" sind bei technischen Ansätzen vor allem auch deshalb wenig durchschaubar, weil nach der Zugabe von Soda ausgetauschte Erdalkalitionen nicht aus dem System entfernt werden. Wegen der von U. Hofmann bestimmten besonders niedrigen Aktivität der zweiwertigen Ionen (19) können auch geringe Anteile von Calciumionen die elektrostatische Wechselwirkung entscheidend beeinflussen.

2. Theoretische Voraussagen zur Repeptisation koagulierter Kolloide

Repeptisation eines koagulierten Systems ist thermodynamisch nur möglich, wenn die freie Energie im peptisierten Zustand kleiner ist als im koagulierten Zustand. Außerdem muß die Aktivierungsenergie, die in Form des Maximums der Gesamtwechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen auftritt, klein sein. Nach der in Kap. 5 dargestellten Theorie scheint eine Repeptisation thermodynamisch ausgeschlossen zu sein, weil sich die Teilchen im koagulierten Zustand beim Abstand $2d = 0$ sehr tief im primären Minimum befinden würden, für das die van-der-Waals-Anziehung gegen unendlich geht. Zur Erklärung der Erscheinung der Repeptisation wurden von Frens/Overbeek (47) zwei Annahmen eingeführt:

- 1) Bei der Koagulation können sich die Teilchen nur bis zu einem bestimmten Mindestabstand nähern ("distance of closest approach", DCA), der durch adsorbierte Lösungsmittelmoleküle in mono- oder

bimolekularer Schicht auf der Teilchenoberfläche festgelegt wird. Dieser Mindestabstand verhindert das Erreichen des Potentialminimums (vergl. Abb. 49a).

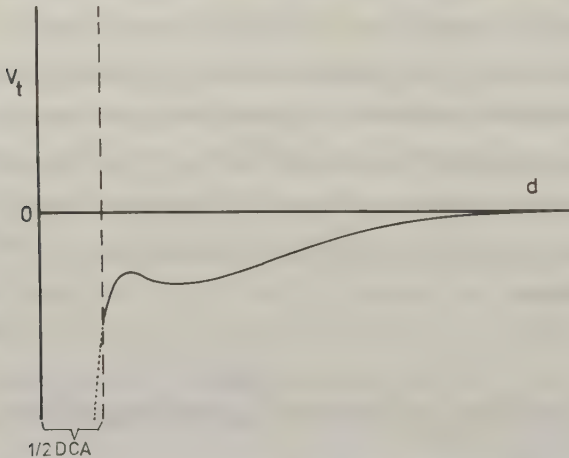


Abbildung 49a: Hohe Salzkonzentration: Koagulation

- 2) Bei Erniedrigung der Elektrolytkonzentration wächst das Stern-Potential der Teilchen und damit auch die elektrostatische Abstoßungsenergie. Wenn die Gesamtwechselwirkungsenergie V_t positive Werte erreicht, ist zwar die thermodynamische Voraussetzung zur Peptisation erfüllt (vergl. Abb. 49b), aber die kinetische Voraussetzung einer kleinen Aktivierungsenergie ist erst dann gegeben, wenn V_t Werte in der Nähe des Maximums der Wechselwirkungskurve erreicht (vergl. Abb. 49c).

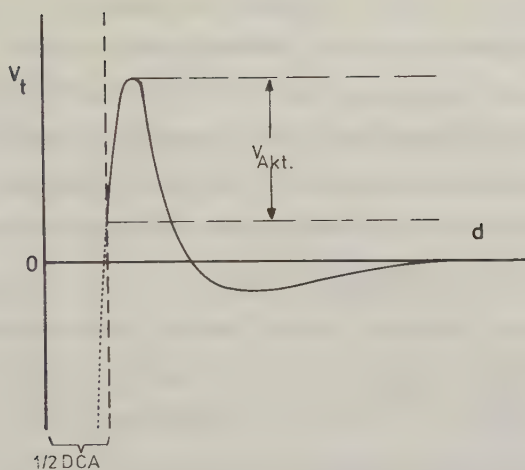


Abbildung 49b: Mittlere Salzkonzentration: keine Reptitation

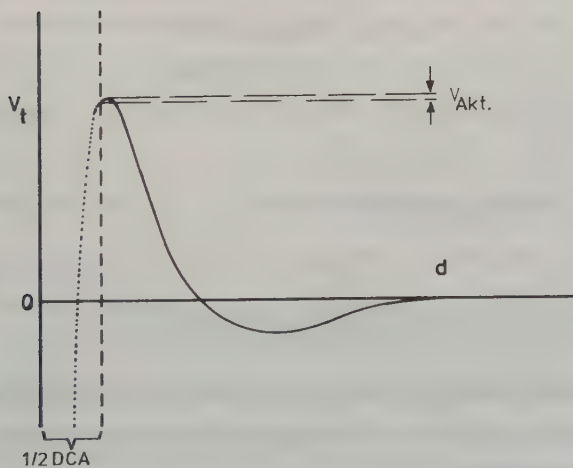


Abbildung 49c: Niedrige Salzkonzentration: Reptitation

Sind beide Voraussetzungen erfüllt, wird Repeptisation erst dann einsetzen, wenn der Schnittpunkt von V_t mit dem DCA bei genügend hohen positiven Werten liegt. Kurve 1 in Abb. 49d) dürfte noch keine oder nur sehr langsame Repeptisation zulassen, Kurve 2 sollte dagegen zur schnellen Repeptisation führen. Es ist daher zu erwarten, daß "kritische Peptisationskonzentrationen" wesentlich unter den kritischen Koagulationskonzentrationen liegen.

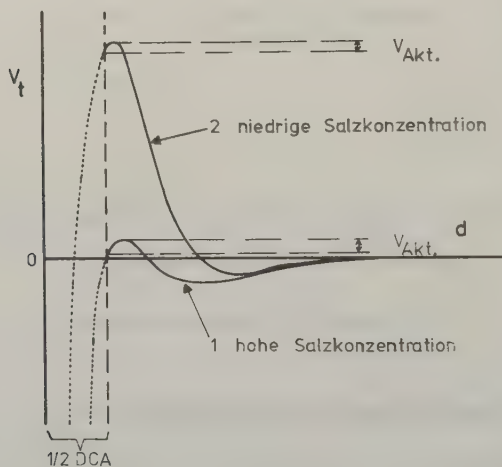


Abbildung 49d: Erläuterungen im Text

3. Quellungs- und Peptisationsverhalten von Smectiten

Da Alkali-Smectite sowohl aus wasserfreiem Zustand mit einem Plättchenabstand von nahezu Null wie auch aus koaguliertem Zustand mit größeren Schichtabständen peptisiert werden können, ist es fraglich, ob es bei Smectiten überhaupt einen "distance of closest approach" gibt und wieweit er das Peptisationsverhalten erklären kann.

Nach heute gültigen Vorstellungen (17, 24) treten bei der Quellung von Smectiten in Wasser und in wässrigen Elektrolytlösungen zwei Bereiche auf: der begrenzte Bereich der innerkristallinen Quellung (Ausbildung "quasikristalliner Strukturen"; 8, 65, 66) und der unbegrenzte Bereich der eigentlichen Peptisation (Ausbildung diffuser Ionenschichten; vergl. Abb. 7, S. 17).

Im Bereich der innerkristallinen Quellung nehmen die Smectite bis zu 4 Wasserschichten geordnet zwischen den Silicatschichten auf. Dieser Wasseraufnahme entspricht eine stufenweise Schichtabstandsaufweitung von $\sim 9.8 \text{ \AA}$ (wasserfrei) auf $19 - 20 \text{ \AA}$; pro Wasserschicht vergrößert sich der Abstand um $2.5 \text{ \AA}$. Die Zunahme des Schichtabstands erfolgt aber nicht in so scharfen Stufen, wie man erwarten würde, wenn 1, 2, 3 oder 4 Wasserschichten eingelagert werden. Abweichungen von den theoretischen Werten (etwa $12.3, 14.8, 17.3$ und $19.8 \text{ \AA}$) scheinen eine typische Folge der uneinheitlichen Ladungsverteilung zu sein (17, 30, 67). Am häufigsten werden zwei Wasserschichten bei hohen Salzkonzentrationen und vier Wasserschichten bei niedrigeren Konzentrationen eingelagert; die Schichtabstandswerte schwanken meist zwischen 15 und $16 \text{ \AA}$ bzw. zwischen 19 und $20 \text{ \AA}$. In einer neueren Arbeit wurde auch über die Aufnahme von drei Wasserschichten bei Saponiten berichtet (68).

In den quasikristallinen Strukturen mit zwei Wasserschichten liegen die Kationen geordnet in der Mitte des Schichtzwischenraums, bei vier Wasserschichten nehmen nur noch zweiwertige Kationen eine geordnete Mittellage ein, einwertige Kationen sind über einen größeren Bereich verteilt (69, 70).

Die stabilen Abstände der quasikristallinen Strukturen können durch die Kräfte zwischen den Kationen und den negativen Schichtladungen und durch das Hydratationsbestreben der Kationen und der Schichtoberflächen erklärt werden. Anziehungskräfte zwischen Kationen und Oberflächen bewirken eine Verkleinerung des Schichtabstandes, Hydratation der Kationen und der Oberflächen eine Vergrößerung.

Die DLVO-Theorie ist auf den Bereich der innerkristallinen Quellung nicht anwendbar, sie kann weder die spontane Quellung eines wasserfreien Smectits erklären noch die unterschiedliche Zahl der Wasserschichten in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration. Erst wenn die quasikristalline geordnete Struktur bei Erniedrigung der Salzkonzentration in die ungeordnete diffuse Ionenschichtstruktur übergeht, liefert die DLVO-Theorie befriedigende Aussagen über das Peptisationsverhalten.

In Abb. 50 sind Peptisationsbereich und quasikristalliner Bereich eines typischen Na-Montmorillonits durch Auftragung der beobachtbaren Schichtabstände gegen die NaCl-Konzentration der Lösung dargestellt (17). Zwischen 20 und 40 Å tritt ein Unstetigkeitsbereich auf, in dem keine Schichtabstände gemessen werden können.

Es ist naheliegend, den Schichtabstand an der Grenze zwischen quasikristalliner Struktur und diffuser Ionenschichtstruktur als den von Frens und Overbeek eingeführten "distance of closest approach" anzusehen. Ziel der folgenden Untersuchungen war, aus vorliegenden Schichtabstandsmessungen bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen Zusammenhänge zwischen Peptisierbarkeit und Schichtladung herzustellen und den verschiedenen Schichtsilicaten mit Na, K und Ca als Zwischenschichtkationen einen DCA zuzuordnen.

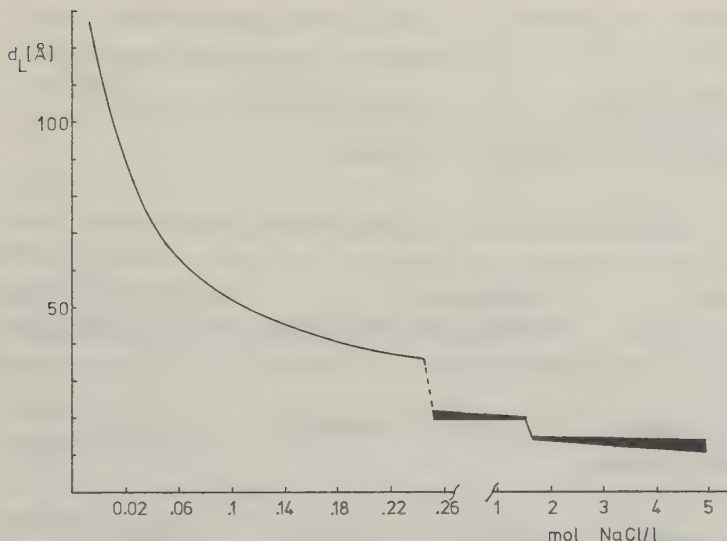


Abbildung 50: Änderung des Schichtabstandes d_L von Na-Montmorillonit in NaCl-Lösungen steigender Konzentration (schematisch)

4. Peptisationskonzentrationen und der DCA von Na-, K-, Ca-Schichtsilicaten

4.1. Beschreibung der Schichtsilicate

Es lagen die Schichtabstandswerte einer großen Zahl von unterschiedlich hoch geladenen Schichtsilicaten vor, von denen einige typische Beispiele ausgewählt wurden (71). In Tab. 19 sind die untersuchten Schichtsilicate zusammengestellt. Die Grenzwerte der Kationendichte wurden nach der Alkylammoniummethode bestimmt, die Werte für das Kationenaustauschvermögen wurden aus der mittleren Kationendichte unter Zugrundelegung eines durchschnittlichen halben Molekulargewichtes (entspricht einer $(\text{Si}, \text{Al})_{40}$ -Einheit) von 360 abgeschätzt.

Die Belegung der Tone mit Na-, K- und Ca-Ionen war in ähnlicher Weise, wie in Kap. 3.2., S. 32 beschrieben, durchgeführt worden, jedoch unter Zusatz von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und ohne die Prozedur zur Eisen-entfernung. Die Proben waren unfractioniert.

Tabelle 19: Beschreibung der untersuchten Schichtsilicate

Tommineral Fundort	Grenzwerte der Kationendichte	$\bar{\xi}$ [Ladungen/FE]	Kationenaustauschvermögen in m Äquiv./100 g Ton
SC 85			
österr. Bentonit "Blauton", Brandner	< 0.23 - 0.25	0.24	66.6
SC 70			
bulgar. Bentonit, Iskopaemi, Sofia	< 0.23 - 0.29	0.26	72.3
SC 17			
griech. Bentonit von Milos, Mykobar 6	0.24 - 0.31	0.275	76.4
M 26			
Wyoming Bentonit	0.24 - 0.33	0.285	79.2
SC 4			
Rohton Häringschwaig	0.28 - 0.33	0.305	84.8
M 10			
"non swelling", Texas	0.31 - 0.33	0.32	89.0
SC 71			
griech. Bentonit "Brut", Milos	0.29 - 0.36	0.325	90.3
M 30			
Montmorillonit Camp Berteau	0.26 - 0.39	0.325	90.4
M 29			
Bentonit Pizhev, Ukraine	0.28 - 0.39	0.335	93.2

Tabelle 19: Fortsetzung

Tonmineral Fundort	Grenzwerte der Kationendichte	$\bar{\xi}$ (Ladungen/FE)	Kationenaustauschvermögen in m Äquiv./100 g Ton
SC 33 ital. Bentonit, Ponza, Probe 4	0.26 - 0.42	0.34	94.4
SC 39 mexikan. Bentonit San Gabriel	0.29 - 0.39	0.34	94.4
D 3/9 Großschlattengrün	0.33 - 0.36	0.345	95.7
M 7 Nontronit Garfield Washington	0.29 - 0.42	0.355	98.7
B 18/4 Beidellit Unterrupersroth	0.27 - 0.49	0.35	97.2
B 14 Beidellit U'roth	0.36 - 0.49	0.425	118.0
V 20 Vermiculit Young River	0.47 - 0.57	0.52	144.6
V 1 Vermiculit Südafrika	0.65	0.65	180.5

4.2. Schichtabstände^{*}, Peptisationskonzentrationen, DCA

4.2.1. Na-Schichtsilicate in NaCl-Lösung

Die Bezeichnung diffus in den folgenden Tabellen bedeutet, daß bei der zugehörigen Elektrolytkonzentration keine (001)-Reflexe mehr gefunden wurden. Diese Konzentration wird als Peptisationskonzentration bezeichnet. Solcherart gefundene Peptisationskonzentrationen können nur sehr grobe Näherungswerte sein, da die Elektrolytkonzentrationen in relativ großen Schritten geändert wurden. Außerdem beziehen sich diese Peptisationskonzentrationen nur auf die parallele Orientierung der Plättchen. Von einem Schichtsilicat, das ab einer bestimmten Salzkonzentration keine (001)-Reflexe mehr zeigt, wird also angenommen, daß seine quasikristalline Struktur mit regelmäßigen Schichtabständen in eine diffuse Ionenschichtstruktur mit unregelmäßigen Abständen übergegangen ist. Mögliche Flächen-Kanten- oder Kanten-Kanten-Verknüpfungen können noch weiter bestehen bleiben. Sie werden röntgenographisch nicht erfaßt.

Von individuellen Besonderheiten abgesehen, geht aus Tab. 20 deutlich hervor, daß die Peptisationskonzentrationen mit steigender Schichtladung zu kleineren NaCl-Konzentrationen absinken. Der sehr hoch geladene Vermiculit peptisiert auch in reinem Wasser nicht mehr. Bis zu einer mittleren Kationendichte von ~ 0.32 peptisieren die Smectite unterhalb einer NaCl-Konzentration von 0.5 N. Werden die

- - - - -

* Die Schichtabstände waren parallel am Diffraktometer, in Debye-Scherrer-Kammern und in einer Kratky-Kleinwinkelkamera gemessen worden. Zur Einstellung von Gleichgewichtsabständen waren die Proben mindestens 24 Stunden unter den Salzlösungen entsprechender Konzentration aufbewahrt worden.

Tabelle 20: Schichtabstände der Na-Tone in NaCl-Lösung

Na-Ton	ξ	H ₂ O	0.01 N	0.05 N	0.1 N	0.25 N	0.5 N	1 N	2 N	5 N
SC 85	0.24					diffus	19.4	19.2	18.2	
SC 70	0.26					diffus	19.6	19.2	18.2	15.5
SC 17	0.275					diffus	19.1	18.9	15.7	15.2
SC 4	0.305					diffus	19.6	19.2	15.6	15.2
M 10	0.32					diffus	18.9	18.9	16.1	15.6
SC 71	0.325				diffus	19.6	18.9	18.8	15.9	15.3
SC 33	0.34				diffus	19.3	18.6	18.6	15.8	15.5
SC 39	0.34			diffus	19.3	19.4	18.6	17.4	16.4	
D 3/9	0.345					diffus	16.5	16.1	15.4	15.4
B 18/4	0.35		diffus	18.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2
B 14	0.425		diffus	15.7	15.7	15.7	15.2	15.2	15.1	14.8
V 20	0.52	15.4	15.2	15.3	15.2	15.2	15.4	14.6	14.7	14.6

Kationendichten größer als 0.32, peptisieren die Smectite unterhalb 0.25 N oder 0.1 N, die Beidellite erst unterhalb 0.05 N. In Tab. 21 sind die Peptisationskonzentrationen gesondert aufgeführt.

Tabelle 21: Peptisationskonzentrationen von Na-Smectiten

Na-Ton	Grenzwerte der Kationendichte	$\bar{\xi}$ [Ladungen/FE]	Peptisationskonzentration NaCl [mol/l]
SC 85	< 0.23 - 0.25	0.24	0.25
SC 70	< 0.23 - 0.29	0.26	0.25
SC 17	0.24 - 0.31	0.275	0.25
SC 4	0.28 - 0.33	0.305	0.25
M 10	0.31 - 0.33	0.32	0.25
SC 71	0.29 - 0.36	0.325	0.1
SC 33	0.26 - 0.42	0.34	0.1
SC 39	0.29 - 0.39	0.34	0.05
D 3/9	0.33 - 0.36	0.345	0.25
B 18/4	0.27 - 0.49	0.35	0.01
B 14	0.36 - 0.49	0.425	0.01
V 20	0.47 - 0.57	0.52	-

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Breite der Ladungsverteilung und der Peptisationskonzentration scheint nicht zu bestehen, jedoch fällt auf, daß alle höher geladenen Smectite, die erst bei sehr niedriger Konzentration peptisieren, eine breite Ladungsverteilung haben, während der D 3/9 mit engem Ladungsbereich schon bei höherer Konzentration peptisiert.

Die Schichtabstände links und oberhalb der durchgezogenen Linie in Tab. 20 deuten auf vier Wasserschichten zwischen den Plättchen hin, rechts und unterhalb der Linie entsprechen die Schichtabstände zwei Wasserschichten. Die Differenz zwischen dem gemessenen Schichtabstand d_L und dem Schichtabstand von wasserfreiem Na-Smectit ($\sim 9.8 \text{ \AA}$) ergibt den Plättchenabstand $2 d$. Der DCA wird dem Plättchenabstand gleichgesetzt, der bei der niedrigsten Salzkonzentration noch gemessen wurde. Demnach haben alle Na-Smectite außer Beidellit einen DCA von $9 - 10 \text{ \AA}$, beim niedriger geladenen B 18/4 beträgt der DCA $8.4 \text{ \AA}$ und beim höher geladenen B 14 $\sim 6 \text{ \AA}$. Beim Vermiculit ist die Angabe eines DCA überflüssig.

4.2.2. K-Schichtsilicate in KCl-Lösung

Das Kaliumion hat eine kleinere Hydratisierungsenergie als Na^+ und es paßt aufgrund seines größeren Durchmessers besser in die hexagonalen Löcher der Silicatoberflächen. Daher ist verständlich, daß K-Schichtsilicate keine Schichtzwischenräume mehr mit vier, sondern höchstens noch mit zwei Wasserschichten aufweisen. Die Peptisationskonzentrationen liegen deutlich niedriger als bei den Na-Tonen, mit steigender Kationendichte nehmen sie wiederum ab. Beidellit und Vermiculit peptisieren nicht mehr. Der SC 33 und der D 3/9 fallen etwas aus der Reihe (vergl. Tab. 22). In Tab. 23 sind die Peptisationskonzentrationen wieder gesondert angegeben. Anhand der bei den niedrigsten Konzentrationen gemessenen Schichtabstände läßt sich den meisten K-Smectiten ein DCA von $4.3 - 5.3 \text{ \AA}$ zuordnen, dem SC 39 und N 7 ein DCA von $2.3 - 2.5 \text{ \AA}$.

Tabelle 22: Schichtabstände von K-Schichtsilicaten in KCl-Lösung

K-Ton	$\bar{x}$	H ₂ O	0.01 N	0.05 N	0.1 N	0.25 N	0.5 N	1 N	gesätt. Lösung
M 26	0.285		diffus	15.1	15.7	14.7	15.3	14.1	12.0
M 30	0.325			diffus	14.3	13.3	13.1	12.1	11.9
M 29	0.335	diffus	14.7	13.6	12.5	12.6		12.2	12.1
SC 39	0.34		diffus	12.45				12.3	12.1
SC 33	0.34			diffus	15.3	15.2	12.3	12.1	11.8
D 3/9	0.345	10.5 ?	12.5		11.8			12.2	11.9
N 7	0.355	diffus	12.3		12.3			12.5	12.1
B 14	0.425	11.1	11.4		11.4		13.0	11.5	11.3
V 1	0.65	12.1	10.6		11.1			11.1	11.0

Tabelle 23: Peptisationskonzentrationen von K-Schichtsilicaten

K-Ton	Grenzwerte der Kationendichte	$\bar{\xi}$ [Ladungen/FE]	Peptisationskonzentration KCl [mol/l]
M 26	0.24 - 0.33	0.285	0.01
M 30	0.26 - 0.39	0.325	0.1
M 29	0.28 - 0.39	0.335	0.01
SC 39	0.29 - 0.39	0.34	0.01
SC 33	0.26 - 0.42	0.34	0.05
D 3/9	0.33 - 0.36	0.345	-
N 7	0.29 - 0.42	0.355	0.01
B 14	0.36 - 0.49	0.425	-
V 1	0.65	0.65	-

4.2.3. Ca-Schichtsilicate in CaCl_2 -Lösung

Herausragende Eigenschaft der Ca-Schichtsilicate ist, daß sie nicht peptisieren, auch in elektrolytfreiem Wasser nicht. Außer bei Vermiculit treten in nicht zu hoch konzentrierten CaCl_2 -Lösungen wieder Schichtzwischenräume mit vier Wasserschichten auf, ab 3 N bzw. 7 N sind nur noch zwei Wasserschichten vorhanden. Wie bei den Na-Tonen verläuft die Grenze zwischen vier und zwei Wasserschichten bei steigender Kationendichte zu niedrigeren Konzentrationen hin (vergl. Tab. 24).

Tabelle 24: Schichtabstände von Ca-Schichtsilicaten in CaCl_2 -Lösung

Ca-Ton	$\bar{c}$	H_2O	1 N	3 N	7 N	10 N
M 26	0.285	19.1	18.9	18.0	15.5	15.3
M 30	0.325	19.5	19.2	18.8	16.1	14.6
M 29	0.335	19.4	19.0	18.4	15.5	15.2
SC 33	0.34	18.8	18.6	18.4	15.4	15.6
D 3/9	0.345	19.0	18.4	17.0	16.2	14.4
N 7	0.355	18.7	18.3	16.0	15.1	15.2
B 14	0.425	18.1	17.5	15.4	15.2	14.7
V 20	0.52	15.0	15.0	14.8	14.9	14.7

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Na-Smectite (ohne Beidellit)

5.1.1. Vergleich von DCA und Gesamtwechselwirkungskurven

Für die meisten Na-Smectite wurde aufgrund der Schichtabstandsmessungen ein DCA von 9 - 10 Å angenommen. Legt man diesen DCA in die Gesamtwechselwirkungskurven des Montmorillonits M 1, fallen die Maxima der Kurven fast genau auf den DCA und es ergibt sich die Situation, die in Abb. 49c bzw. d schematisch dargestellt wurde.

Nach Abb. 51 könnte Peptisation also schon bei relativ hohen NaCl -Konzentrationen einsetzen, die nur knapp unter den kritischen Koagulationskonzentrationen liegen würden. Im Bereich von 0.5 N sollte Peptisation schon möglich sein, weil die Abstoßungsenergie des Maximums der 0.5 N - Kurve mit $\sim 0.1 \text{ [erg/cm}^2\text{]}$ schon groß ist im Vergleich

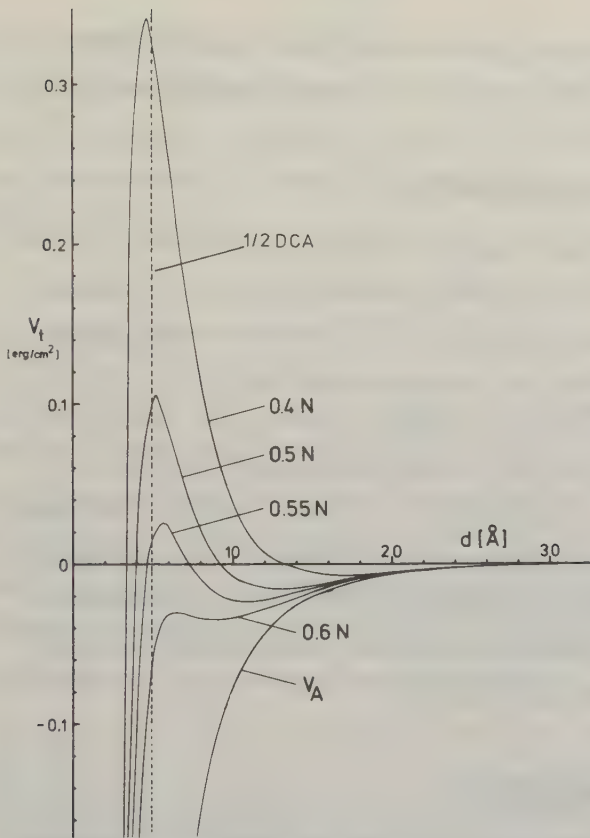


Abbildung 51: Wechselwirkungskurven von Na-Montmorillonit und Lage des DCA

zur thermischen Energie nicht zu kleiner Plättchen. Tatsächlich setzt die Peptisation der niedriger geladenen Na-Smectite bereits unterhalb 0,5 N 1-1 Elektrolyt ein (vergl. Tab. 21). Die verschiedenen Smectite mögen zwar unterschiedlich hohe Maxima ihrer Wechselwirkungskurven haben, die Lage der Maxima bezüglich des DCA ändert sich aber nur sehr geringfügig. Es ist daher zu erwarten,

daß alle Na-Smectite, die in wässrigen NaCl-Lösungen Schichtabstände von 19 - 20 Å aufweisen, zur Peptisation fähig sind.

5.1.2. Einfluß der Schichtladung

Den Kurven der Abb. 51 wurden die Oberflächenpotentiale von M 1 aus Tab. 16 zugrunde gelegt. Höher geladene Smectite sollten entgegen den experimentellen Befunden sogar bei höheren Salzkonzentrationen peptisieren können, weil wegen der höheren Oberflächenpotentiale die Maxima zu größeren positiven Werten verschoben sind. Da die hoch geladenen Na-Smectite aber erst bei sehr niedrigen Konzentrationen peptisieren, muß man annehmen, daß mit einer Erhöhung der Kationendichte bzw. der Schichtladung eine stärkere Fixierung der Gegenionen an der Silicatoberfläche einhergeht und daß hoch geladene Smectite deshalb ein kleineres Stern-Potential haben als niedrig geladene (vergl. auch Kap. 6.2.2., S. 94).

5.1.3. Unstetigkeitsbereich

Bei beginnender Peptisation gehen die (001)-Reflexe auf dem Röntgenfilm in eine diffuse Schwärzung über. Da fast alle natürlich vorkommenden Smectite uneinheitlich geladen sind, sollte die Peptisation an den Schichten mit höheren Stern-Potentialen beginnen, die Schichten mit niedrigeren Stern-Potentialen könnten erst nach weiterer Herabsetzung der Elektrolytkonzentration auseinandertreten. Bei Erreichen der Peptisationskonzentration eines Smectits ist also das Aufblättern eines Kristallites in Bereiche unterschiedlicher Schichtabstände zu erwarten und das Verschwinden von (001)-Reflexen. Erst bei genügend niedriger Konzentration, wenn alle Schichten große Ab-

stände eingenommen haben, könnten wieder Röntgenreflexe auftreten. Der Unstetigkeitsbereich zwischen 20 und 40 Å (8, 17) in Abb. 50 entspricht dem Zustand teilweiser Peptisation und er stimmt näherungsweise mit dem Abstand zwischen dem DCA und dem 2. Minimum der Wechselwirkungskurven überein.

5.2. Na-Beidellit

Ein DCA von 8.4 Å (B18/4) liegt bei Wechselwirkungskurven niedriger Konzentration noch in der Nähe des Maximums, Repeptisation sollte also gerade noch möglich sein. Dagegen kann der DCA des B 14 von 6 Å die Peptisation nicht mehr erklären, denn er liegt auch bei den sehr hohen Maxima der Wechselwirkungskurven niedriger Konzentration zu weit links im aufsteigenden Ast, und es wären beträchtliche Aktivierungsenergien zur Überwindung des Maximums notwendig.

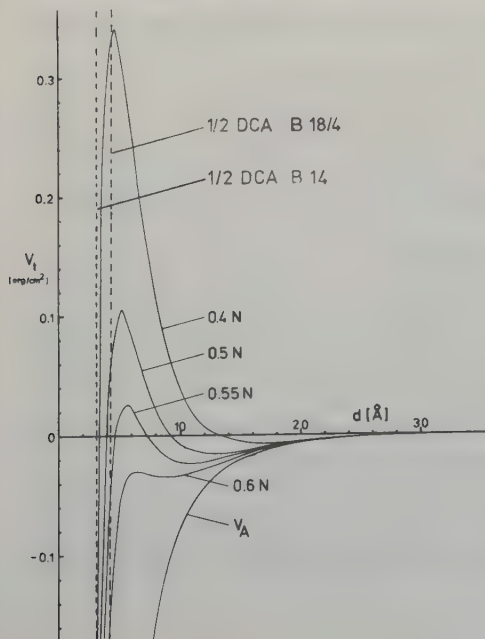


Abbildung 52:

Der DCA von Na-Beidellit
B 18/4 und B 14

Die Peptisation des B 14 kann nur verstanden werden, wenn entweder die Maxima der Gesamtwechselwirkungskurven zu kleinerem Plättchenabstand, also in die Nähe von $d = 3 \text{ \AA}$ ($d =$ halber Abstand) wandern, oder wenn sich umgekehrt der Plättchenabstand der Lage der Maxima nähert. Die erste Möglichkeit muß ausgeschlossen werden: Die Lage der Maxima hängt von der Elektrolytkonzentration und von der Höhe der in die Rechnung eingesetzten Oberflächenpotentiale ψ_0 ab. Die Berechnung der Wechselwirkungskurven von M 1 (Tab. 27, Anhang) zeigt, daß ein halber Plättchenabstand von $4 \text{ \AA}$ nicht unterschritten wird. Man müßte unrealistisch hohe Oberflächenpotentiale bzw. Stern-Potentiale annehmen, um die Maxima zu kleineren Abständen zu verschieben. Gerade der hoch geladene B 14 sollte aber wegen seiner niedrigen Peptisationskonzentration ein kleineres Stern-Potential als z.B. der M 1 besitzen.

Es bleibt die zweite Möglichkeit: vermutlich werden bei genügend kleiner Elektrolytkonzentration die Zwischenschichtkationen doch so weit hydratisiert, daß sich ein Plättchenabstand von $d_L = 19 \text{ \AA}$ (mit vier Wasserschichten) einstellen kann. Wenn nun wegen dieser niedrigen Salzkonzentration bereits der Stabilitätsbereich diffuser Ionenschichten erreicht ist, gehen die Silicatschichten von der quasikristallinen Struktur mit vier Wasserschichten sofort in die diffuse Ionenschichtstruktur über und ein Schichtabstand von $19 - 20 \text{ \AA}$ ist röntgenographisch nicht zu beobachten. Entscheidend ist jedoch nicht, ob sich eine geordnete Struktur mit vier Wasserschichten als Zwischenzustand einstellt oder nicht, sondern nur, ob die Hydratationsenergie der Zwischenschichtkationen und der Silicatoberflächen ausreicht, um die van-der-Waals-Anziehung zwischen den Plättchen und die elektrostatische Anziehung zwischen Kationen und negativen Ladungen soweit zu überwinden, daß

ein für die Peptisation günstiger Schichtabstand von mindestens $\sim 18 \text{ \AA}$ (Plättchenabstand = $8 \text{ \AA}$) erreicht wird. Erst nach Überschreiten dieses Abstandes ist eine spontane Peptisation gemäß den Gesamtwechselwirkungskurven (vergl. Abb. 52) zu erwarten.

5.3. Na-Vermiculite

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kationen und negativen Silicatoberflächen ist im quasikristallinen Zustand bei den hoch geladenen Vermiculiten so groß, daß auch in reinem Wasser keine Schichtaufweitung auf $19 - 20 \text{ \AA}$ mehr erfolgt. Ein Plättchenabstand von $5 - 6 \text{ \AA}$ (Schichtabstand d_L $15 - 16 \text{ \AA}$) läßt die Bildung diffuser Ionenschichten nicht mehr zu, weil die Aktivierungsenergien zur Überwindung der Maxima der Wechselwirkungskurven zu groß werden.

5.4. K-Schichtsilicate

Die Situation bei der Peptisation der niedrig geladenen K-Smectite ist möglicherweise ähnlich der des hoch geladenen Na-Beidellits B 14. Von einem Plättchenabstand mit $\sim 4.8 \text{ \AA}$ bzw. $\sim 2.4 \text{ \AA}$ scheint eine direkte Peptisation unmöglich zu sein, weil hohe Maxima der Wechselwirkungskurven überwunden werden müßten. Obwohl die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Kaliumionen und den Silicatoberflächen stärker ist als beim Natrium, kann offenbar bei genügend hoher Verdünnung eine Schichtaufweitung durch Hydratation erzwungen werden. Die gefundenen, im Vergleich zu den Na-Smectiten sehr niedrigen Peptisationskonzentrationen (vergl. Tab. 23) scheinen dies zu bestätigen. Beim K-Beidellit und noch mehr beim K-Vermiculit überwiegt dann wegen

der hohen Schichtladung immer die elektrostatische Anziehung, auch in reinem Wasser bleiben die quasikristallinen Strukturen erhalten.

5.5. Ca-Schichtsilicate

Die individuellen Eigenschaften der Schichtsilicate aufgrund ihrer unterschiedlichen Schichtladung und Ladungsverteilung kommen bei Belegung mit Ca-Ionen nicht mehr zur Geltung. Unabhängig von der Höhe der Kationendichten wird in keinem Beispiel der Bereich innerkristalliner Quellung überschritten. An sich sollte ein Schichtabstand von $\sim 19 \text{ \AA}$ für die Peptisation günstig sein. Auch wenn man berücksichtigt, daß die "Dicke" der diffusen Ionenschicht bei zweiwertigen Ionen nur halb so groß ist wie bei einwertigen Ionen (vergl. Tab. 14, S. 70), müßte bei genügend kleiner Ca-Ionen-Konzentration Peptisation einsetzen. Der eigentliche Grund für das Ausbleiben der Peptisation ist darin zu suchen, daß Ca-Ionen aufgrund spezifischer Wechselwirkung mit der Silicatoberfläche keine ins Gewicht fallende diffuse Ionenschicht ausbilden können. Nach U. Hofmann (19) sind die wirksamen Aktivitäten von Erdalkalitionen in den diffusen Ionenschichten der Tonminerale so gering, daß man z.B. Bariumsulfat auflösen kann, wenn man es mit einem Na-Kaolinit schüttelt.

6. Beobachtungen an Beidellit-Texturfolien

Dieses letzte Kapitel steuert sowohl zu den bisher dargelegten Vorstellungen über die Peptisation wie auch zu den Vorstellungen über die verschiedenen Aggregationsmöglichkeiten von Smectitplättchen einige Gesichtspunkte bei, die sich aus der Beobachtung an quellenden Texturfolien von Na-Beidellit ergaben.

6.1. Herstellung der Beidellit-Texturfolien

Na-Beidellit (B18/4) eignete sich besonders gut zur Herstellung von dünnen Folien mit guter Textur, Montmorillonit weniger. Verdünnte, gut dispergierte Beidellit-Suspensionen wurden über einen jeweils neuen (glatten) Membranfilter abgesaugt. Nach dem Trocknen der Beidellitschicht auf dem Filter konnte sie vorsichtig als dünne Folie abgelöst werden. Konzentration und Menge der Suspensionen wurden so eingestellt, daß die Folien etwa 0.1 mm dick waren. Dünneren Folien lösten sich nur noch sehr schlecht vom Filter und wurden beim Trocknen wellig.

Der Elektrolytgehalt (NaCl oder $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) der Suspensionen hatte wenig Einfluß auf die Ausbildung einer guten Textur. Das Ausmaß der bevorzugten parallelen Orientierung der Beidellitplättchen kann anhand einfacher Debye-Scherrer-Aufnahmen abgeschätzt werden. Dazu wurde ein schmaler Streifen der Folien in ein 0.5 mm Markröhrchen geschoben und eine normale Debye-Scherrer-Aufnahme angefertigt. Auf dem Röntgenfilm haben die (001)-Interferenzen anstelle der Kreise sichelförmiges Aussehen (vergl. Abb. 53). Je kleiner die Sicheln sind, desto besser ist die Textur (Vorzugsorientierung) der Folien. Läßt man während der Röntgenaufnahme die Ebene der Folie parallel zum Strahl stehen, erhält

man eine große Zahl höherer (001)-Ordnungen, die (hk0)-Interferenzen werden dagegen sehr schwach.



Abbildung 53: Debye-Scherrer-Aufnahme einer Beidellit-Texturfolie

6.2. Quellungsversuche mit Texturfolien

6.2.1. Quellung in NaCl-Lösung

Kleine rechteckige Folienstücke (4 x 6 mm) wurden in Präparatengläschen gelegt und mit NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration übergossen. Die Gläschen wurden dicht verschlossen und stehen gelassen. Schon nach wenigen Minuten begannen die Folien zu quellen, nach 24 Stunden war die Quellung weitgehend abgeschlossen, aber erst nach ein bis zwei Wochen hatten sie ihre maximale Höhe erreicht. Entsprechend der parallelen Vorzugsorientierung der Beidellitplättchen in den Folien wuchsen sie nur senkrecht zur Folienebene (c-Achse), die seitlichen Abmessungen der Stückchen blieben unverändert. In Abb. 54 ist die Abhängigkeit der Quellungshöhe von der NaCl-Konzentration dargestellt. Eine maximale Quellungshöhe von ~ 6 mm wurde nicht überschritten. Unterhalb 0,005 mol NaCl/l zerfielen die gequollenen Quader langsam, bei höheren Konzentrationen zeigten sie gute Stabilität gegen kleinere Erschütterungen und waren auch nach Jahren noch stabil.

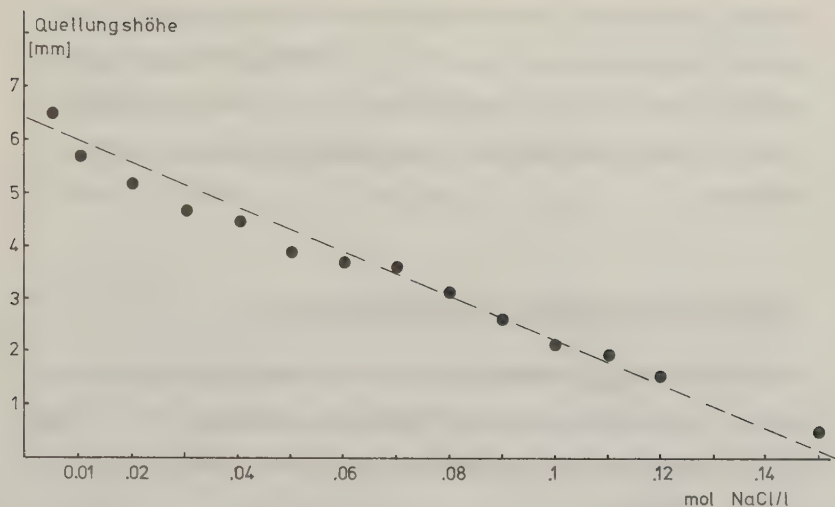


Abbildung 54: Quellungshöhe einer Na-Beidellit-Folie in NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration



NaCl
[mol/l]

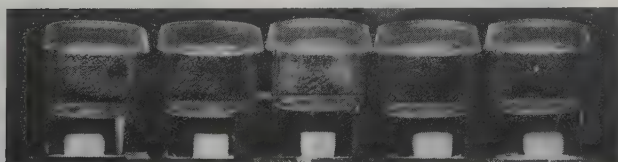
0.2

0.15

0.1

0.08

0.06



NaCl
[mol/l]

0.04

0.02

0.01

0.005

0.003

Abbildung 55: Gequollene Beidellit-Folien (nach 2 Wochen)

Wurde die NaCl-Lösung von einer gequollenen Folie gegen eine Lösung höherer Konzentration ausgetauscht, trat keine Schrumpfung ein, sondern die einmal erreichte Quellungshöhe blieb in jedem Fall erhalten. Erst beim Eintrocknen oder Gefriertrocknen sanken die Quader in sich zusammen.

6.2.2. Quellung in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -haltigen Lösungen

Die Quellung verlief genauso wie in NaCl-Lösungen, aber erwartungsgemäß in einem höherem Konzentrationsbereich. Unterhalb ~ 0.4 N setzte sie ein, unter ~ 0.26 N zerfielen die gequollenen Folien.

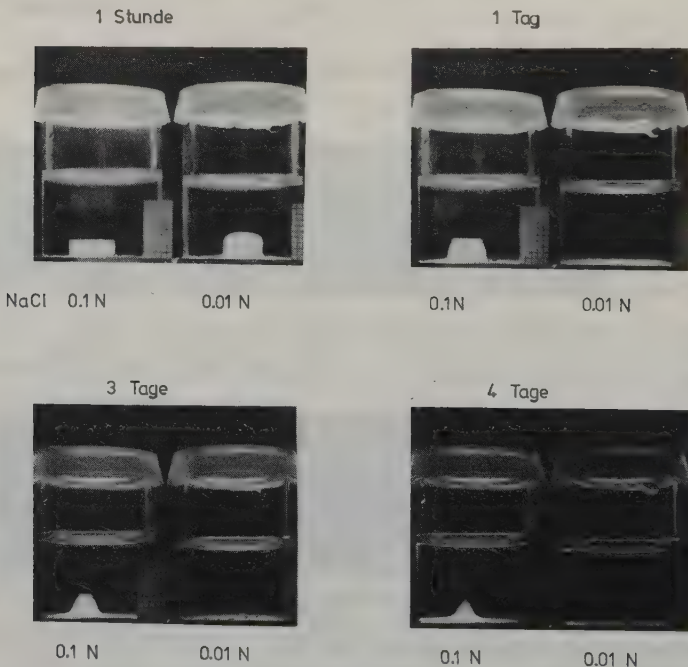


Abbildung 56: Zerfall gequollener Beidellit-Folien nach Phosphatzugabe

Versetzte man eine in NaCl-Lösung gequollene, stabile Folie mit nur wenigen Tropfen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung, wuchs der Quader zuerst bis auf ~ 6 mm und zerfiel dann innerhalb mehrerer Stunden oder Tage (siehe Abb. 56). Je kleiner die ursprüngliche NaCl-Konzentration war, desto kürzer war die Zerfallszeit nach Phosphatzusatz.

6.2.3. Quellung unter Alkohol/Wasser- bzw. Aceton/Wasser-Mischungen

Wurden die Beidellit-Folien mit wässrigen Methanol-, Äthanol-, Propanol- oder Acetonlösungen übergossen, war die Quellungshöhe von der Konzentration des organischen Lösungsmittels abhängig (vergl. Abb. 57).

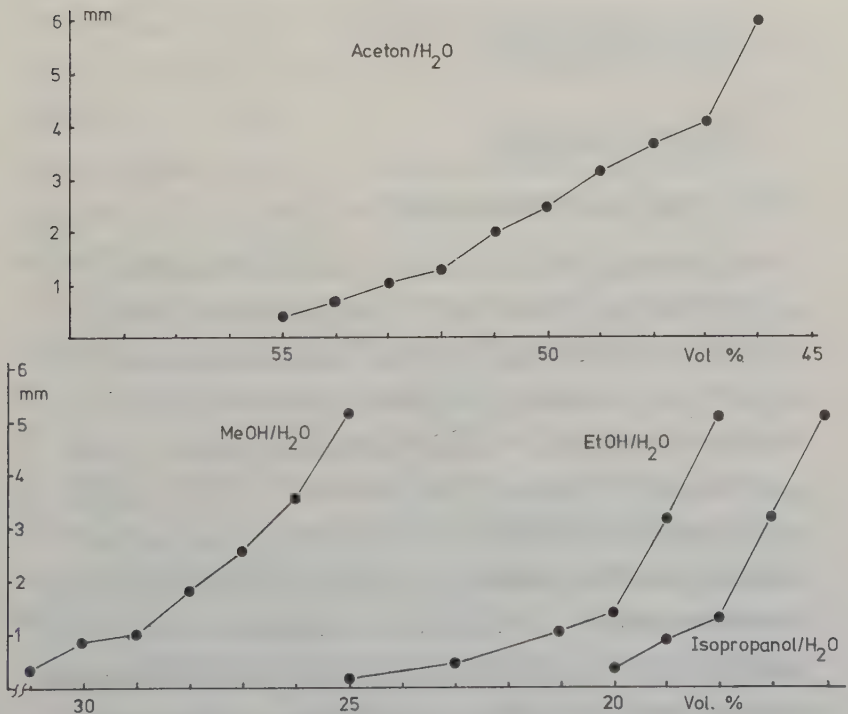


Abbildung 57: Quellungshöhen von Na-Beidellit-Folie in Abhängigkeit von der Konzentration organischer Lösungsmittel in wässriger Lösung

Die Quellung vollzog sich in einem relativ engen Konzentrationsbereich der organischen Lösungsmittel. Die Konzentration bei beginnender Quellung war für die drei Alkohole ähnlich, für Aceton lag sie wesentlich höher (vergl. Abb. 57).

Im Gegensatz zum Verhalten in NaCl-Lösungen, in denen die einmal erreichte Quellungshöhe auch nach Erhöhung der NaCl-Konzentration bestehen blieb, sanken die Beidellit-Quader bei Erhöhung der Alkohol- bzw. Acetonkonzentration wieder zusammen. Da die Folien bei der Schrumpfung zerfranst, konnte eine unbegrenzte Reversibilität von Quellung und Schrumpfung nicht überprüft werden.

6.3. Diskussion der Ergebnisse

6.3.1. Quellung in NaCl-Lösung

6.3.1.1. Stabilität gequollener Folien

Zunächst ist es erstaunlich, daß die bis auf das 60-fache ihrer ursprünglichen Dicke (von 0.1 auf ~ 6.0 mm) gequollenen Folien nicht allmählich zerfallen, sondern ihre Form unverändert beibehalten. Die Ursache für den Zusammenhalt der Quader muß in Flächen-Kanten- und Kanten-Kanten-Verknüpfungen zwischen den Beidellitplättchen gesucht werden. Die meisten Schichten in der Folie haben zwar eine parallele Orientierung zueinander, aber ein kleiner Teil der Schichten liegt vermutlich schräg oder senkrecht zu den anderen. Während die parallel liegenden Schichten bei der Quellung auf große Abstände gehen, ihren Zusammenhalt also weitgehend verlieren, bleiben die Berührungsstellen zwischen Flächen und Kanten bzw. zwischen Kanten und Kanten noch erhalten ("Kartenhausstruktur"). Erst wenn die Elektrolytkonzentration

so klein wird ($< 0.005 \text{ N}$), daß sich auch über den Kanten (Prismenflächen) diffuse Ionenschichten bilden, geht der Zusammenhalt im "Kartenhaus" der Quaders verloren und der Quader zerfällt.

6.3.1.2. Peptisationskonzentrationen

Man kann die Konzentration beginnenden Zerfalls als Peptisationskonzentration für Flächen-Kanten- bzw. Kanten-Kanten-Aggregate bezeichnen. Röntgenographisch wurde durch das Verschwinden von (001)-Reflexen nur die Peptisationskonzentration für parallele Schichtaggregate angezeigt. Größenordnungsmäßig paßt diese neu definierte Peptisationskonzentration zu den Koagulationskonzentrationen phosphatfreier Suspensionen (vergl. Tab. 5, S. 42), sie liegt erwartungsgemäß etwas tiefer.

Eigentlich sollten sich aus der Quellung von Folien gleichzeitig beide Peptisationskonzentrationen bestimmen lassen. Die "absolute" Peptisationskonzentration, die den völligen Zerfall von Aggregaten in einzelne Schichten betrifft, ergibt sich aus der Konzentration, bei der die Quader zerfallen. Die "relative" Peptisationskonzentration, die den Übergang von der quasikristallinen Struktur in die diffuse Ionenschichtstruktur angibt, sollte sich aus Abb. 54 durch den Schnittpunkt der extrapolierten Geraden mit der Abszisse ergeben, also bei $\sim 0.15 \text{ N}$ für Beidellit. Die röntgenographisch bestimmte Peptisationskonzentration von Na-B 18/4 lag jedoch wesentlich tiefer, nämlich zwischen 0.01 und 0.05 N (vergl. Tab. 21, S. 130). In diesem Konzentrationsbereich waren die Folien schon auf $4 - 6 \text{ mm}$ gequollen.

6.3.1.3. Hohe Schichtabstände

Der Versuch, zu den Quellungshöhen der Folien passende Schichtabstände zu finden, gelang nicht. Röntgenkleinwinkelaufnahmen von Folien, die in speziellen Küvetten ohne mechanische Begrenzung quellen konnten, lieferten nur eine diffuse Schwärzung der Filme bei sehr kleinen Beugungswinkeln. In einzelnen Fällen wurden zwar sehr undeutliche Reflexe für Abstände von 30 - 60 Å beobachtet, jedoch waren sie nicht reproduzierbar. Beispielsweise sollte man bei einer Quellungshöhe von 5 mm einen Schichtabstand von rund 600 Å erwarten, wenn als Schichtabstand der lufttrockenen, 0.1 mm dicken Folie 12.5 Å gemessen wurden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß der sehr uneinheitlich geladene Beidellit B 18/4 im Bereich diffuser Ionenschichtstruktur regelmäßige Plättchenabstände hat. Die Gleichgewichtsabstände sollten vielmehr je nach Art der Aufeinanderfolge unterschiedlich hoch geladener Schichten verschieden sein. Die unregelmäßig eingebauten Flächen-Kanten- und Kanten-Kanten-Verknüpfungen sollten zusätzlich die Ausbildung regelmäßiger, hoher Schichtabstände verhindern. Schichtabstände von 100 Å und mehr, über die in der Literatur berichtet wurde (8, 17), könnten durch besonders einheitlich geladene Proben oder auch durch eine mechanische Begrenzung der Quellung zustande gekommen sein.

6.3.1.4. Irreversibilität der Quellung

Die Tatsache, daß gequollene Folien bei nachträglicher Erhöhung der NaCl-Konzentration in der umgebenden Lösung nicht auf kleinere Quellungshöhen schrumpften, kann mit einer Verfestigung der bereits vorhandenen Verknüpfungsstellen begründet werden. Bei hoher Salzkonzentration werden zwar vor allem die diffusen Ionenschichten über den

Basisflächen der Plättchen komprimiert, aber die van-der-Waals-Anziehung wird dadurch noch nicht erhöht. Die sich gegenüberstehenden Flächen und Kanten an den Berührungsstellen unterliegen dagegen einer wesentlich stärkeren van-der-Waals-Anziehung, weil die Abstände von vornherein sehr klein waren.

6.3.2. Einfluß von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Die bekannte Wirkung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ als Peptisationsmittel konnte anschaulich demonstriert werden. Sobald zu einer in NaCl gequollenen, stabilen Folie ein paar Tropfen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung gegeben werden, lösen sich die Flächen-Kanten- und Kanten-Kanten-Bindungen. Dadurch quillt die Folie anfangs noch weiter, weil sich nun durch ungehinderte Ausdehnung der diffusen Ionenschichten entsprechend große Plättchenabstände einstellen können. Gleichzeitig beginnen die Quader zu zerfallen, denn es sind keine Kräfte mehr vorhanden, die das Kartenhausgerüst eines Quaders zusammenhalten (vergl. Abb. 56).

6.3.3. Einfluß von Alkoholen und Aceton in wässriger Mischung

In reinen Alkoholen oder Aceton quellen Smectite gar nicht. Das liegt vor allem an den niedrigen Dielektrizitätskonstanten dieser Lösungsmittel. Nimmt die Alkohol- bzw. Acetonkonzentration in wässriger Lösung ab, steigt die Dielektrizitätskonstante der Mischung an und oberhalb eines bestimmten Wertes beginnt die Quellung.

Für die Aceton/Wasser-Mischung setzte die Quellung oberhalb von $\epsilon \approx 49$ ein. Die Alkohol/Wasser-Mischungen benötigten höhere Werte: in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ begann die Quellung oberhalb $\epsilon \approx 66$, in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ oberhalb $\epsilon \approx 67$ und in Isopropanol/ H_2O oberhalb $\epsilon \approx 69$. (72)

Die Schrumpfung gequollener Folien bei nachträglicher Erhöhung der Alkohol- bzw. Acetonkonzentration steht im Gegensatz zum Verhalten in NaCl-Lösungen. Eine befriedigende Erklärung konnte bisher noch nicht gefunden werden.

Zusammenfassung

Im Teil I der Arbeit wurde die Koagulation von 1-Komponenten-Systemen und von 2-Komponenten-Systemen am Beispiel zweier unterschiedlich hoch geladener Smectite untersucht.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Die kritische Koagulationskonzentration des höher geladenen Smectits (Beidellit) lag entgegen der theoretischen Erwartung unter der des niedriger geladenen Smectits (Montmorillonit). Unter der Annahme unterschiedlich starker Wechselwirkung der Gegenionen mit den Silicatoberflächen in der Stern-Schicht konnte eine befriedigende Erklärung des Koagulationsverhaltens gefunden werden.
2. Die beobachteten Koagulationskonzentrationen in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -haltigen Lösungen entsprachen größenordnungsmäßig den nach der DLVO-Theorie berechneten Werten von $\sim 0.6 \text{ mol/l}$ 1-1 Elektrolyt. In phosphatfreien Suspensionen waren die Koagulationskonzentrationen sehr niedrig ($0.02 - 0.04 \text{ mol/l}$) und bestätigten die Vorstellungen über die Flächen-Kanten- und Kanten-Kanten-Wechselwirkungsmöglichkeiten.
3. Die Koagulation von 2-Komponenten-Systemen führte bei einer grobkörnigen Fraktion immer zur Entmischung in die Ausgangskomponenten, die sogar präparativ getrennt werden konnten. Kleinere Teilchengrößen ließen neben einer Segregation auch die Bildung von Mischkristalliten erkennen. Theoretisch kann sowohl die Entmischung als auch die Vermischung kleinerer Teilchen verstanden werden.

Im Teil II wurde versucht, die Peptisation einer größeren Zahl unterschiedlich hoch geladener Na-, K- und Ca-Schichtsilicate unter dem Gesichtspunkt des von Frens/Overbeek (47) eingeführten "distance of closest approach" (DCA) zu erklären. Zumindest bei den Na-Schichtsilicaten erwies sich die Annahme eines DCA als nützlich. Das Quellungsverhalten von K- und Ca-Schichtsilicaten mußte durch weitere Annahmen über die Hydratation der Zwischenschichtkationen bzw. über spezifische Wechselwirkungen mit den Silicatoberflächen gedeutet werden.

A N H A N G

Zahlentabellen zu den dargestellten Wechselwirkungskurven

Tabelle 25: Van-der-Waals-Anziehung zwischen Smectitplättchen
nach Gl. (11) mit $\delta = 6.6 \text{ \AA}$ (Plättchendicke)

$d[\text{\AA}]$	$-V_A [\text{erg/cm}^2]$		
	$A = 10^{-12} \text{ erg}$	$A = 5 \times 10^{-13} \text{ erg}$	$A = 2 \times 10^{-13} \text{ erg}$
1	60.3	30.1	12.06
1.5	24.73	12.36	4.945
2	12.75	6.377	2.551
2.5	7.469	3.734	1.494
3	4.746	2.373	0.949
3.5	3.195	1.598	0.639
4	2.246	1.123	0.449
4.5	1.633	0.817	0.327
5	1.220	0.610	0.244
5.5	0.932	0.466	0.186
6	0.726	0.363	0.145
6.5	0.575	0.288	0.115
7	0.462	0.231	0.0923
7.5	0.375	0.188	0.0751
8	0.309	0.154	0.0617
8.5	0.256	0.128	0.0512
9	0.2145	0.1073	0.0429
9.5	0.1811	0.0906	0.0362
10	0.154	0.077	0.0308
10.5	0.1318	0.0659	0.0264
11	0.1136	0.0568	0.0227
11.5	0.0984	0.0492	0.0197
12	0.0856	0.0428	0.0171
12.5	0.0749	0.0375	0.015
13	0.0658	0.0329	0.0132
13.5	0.0581	0.029	0.0116
14	0.0515	0.0257	0.0103
14.5	0.0458	0.0229	9.25×10^{-3}
15	0.0408	0.0204	8.17×10^{-3}
16	0.0328	0.0164	6.56×10^{-3}
17	0.0267	0.0133	5.34×10^{-3}
18	0.0219	0.011	4.38×10^{-3}

Fortsetzung Tab. 25

d(Å)	- V_A [erg/cm ²]		
	A = 10 ⁻¹² erg	A = 5 × 10 ⁻¹³ erg	A = 2 × 10 ⁻¹³ erg
19	0.0182	9.09 × 10 ⁻³	3.64 × 10 ⁻³
20	0.0152	7.6 × 10 ⁻³	3.04 × 10 ⁻³
25	6.91 × 10 ⁻³	3.46 × 10 ⁻³	1.38 × 10 ⁻³
30	3.58 × 10 ⁻³	1.79 × 10 ⁻³	7.17 × 10 ⁻⁴
35	2.04 × 10 ⁻³	1.02 × 10 ⁻³	4.08 × 10 ⁻⁴
40	1.25 × 10 ⁻³	6.22 × 10 ⁻⁴	2.49 × 10 ⁻⁴
45	8.02 × 10 ⁻⁴	4.01 × 10 ⁻⁴	1.61 × 10 ⁻⁴
50	5.4 × 10 ⁻⁴	2.7 × 10 ⁻⁴	1.08 × 10 ⁻⁴
60	2.71 × 10 ⁻⁴	1.36 × 10 ⁻⁴	5.42 × 10 ⁻⁵
70	1.51 × 10 ⁻⁴	7.53 × 10 ⁻⁵	3.01 × 10 ⁻⁵
80	9.02 × 10 ⁻⁵	4.51 × 10 ⁻⁵	1.81 × 10 ⁻⁵
90	5.73 × 10 ⁻⁵	2.87 × 10 ⁻⁵	1.15 × 10 ⁻⁵
100	3.81 × 10 ⁻⁵	1.91 × 10 ⁻⁵	7.62 × 10 ⁻⁶

Tabelle 26a: V_R -Werte für $z = 2$ (zu Abb. 37a)

0.1 N 1-1 Elektrolyt; $\chi = 1.04 \times 10^7 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

d[Å]	χ d	$V_R \text{ [erg/cm}^2\text{]}$			
		exakt (Honig/Mul)	Gl. 24 (LSA)	Gl. 28 (Usui)	Gl. 29 (Gregory)
0.96	0.1	4.15			
1.0	0.104		2.644	15.62	3.914
1.5	0.156		2.383	9.86	3.192
1.92	0.2	2.778			
2.0	0.208		2.148	7.0	2.694
2.5	0.26		1.936	5.3	2.319
2.89	0.3	2.042			
3.0	0.312		1.744	4.17	2.022
3.5	0.364		1.572	3.37	1.779
4.0	0.416		1.417	2.78	1.576
4.33	0.45	1.328			
4.5	0.468		1.277	2.33	1.402
5.0	0.52		1.151	1.974	1.253
5.5	0.572		1.037	1.688	1.122
5.77	0.6	0.977			
6.0	0.624		0.935	1.454	1.008
6.5	0.676		0.842	1.261	0.907
7.0	0.728		0.759	1.098	0.817
7.5	0.78		0.684	0.961	0.737
7.69	0.8	0.6356			
8.0	0.832		0.617	0.844	0.665
8.5	0.884		0.556	0.743	0.601
9.0	0.936		0.501	0.656	0.543
9.5	0.988		0.451	0.581	0.491
9.62	1.0	0.4218			
10.0	1.04		0.408	0.516	0.444
11.54	1.2	0.2827			
12.5	1.3		0.242	0.29	0.269
13.46	1.4	0.1903			
15.0	1.56		0.144	0.167	0.163

Fortsetzung Tab. 26a)

d(Å)	κ d	V_R (erg/cm ²)			
		exakt (Honig/Mul)	Gl. 24 (LSA)	Gl. 28 (Usui)	Gl. 29 (Gregory)
15.39	1.6	0.1283			
17.31	1.8	0.08656			
17.5	1.82		0.0855	0.0974	0.0978
19.23	2.0	0.05836			
20.0	2.08		0.0508	0.0573	0.0586
21.15	2.2	0.03932			
22.5	2.34		0.0302	0.0338	0.035
23.08	2.4	0.02647			

Tabelle 26 b: V_R -Werte für $z = 10$; sonst wie Tab. 26 a) (zu Abb. 37b)

$d[\text{\AA}]$	κd	$V_R [\text{erg/cm}^2]$			
		exakt (Honig/Mul)	Gl. 24 (LSA)	Gl. 28 (Usui)	Gl. 29 (Gregory)
0.96	0.1	37.75			
1.0	0.104		12.05	409	25.1
1.35	0.14	26.98			
1.5	0.156		10.86	259	21.3
1.92	0.2	18.42			
2.0	0.208		9.79	184	18.6
2.5	0.26		8.82	139	16.6
2.89	0.3	11.49			
3.0	0.312		7.95	109	14.9
3.5	0.364		7.17	88.4	13.5
3.85	0.4	7.95			
4.0	0.416		6.46	72.9	12.3
4.5	0.468		5.82	61.1	11.3
4.81	0.5	5.83			
5.0	0.52		5.25	51.7	10.3
5.5	0.572		4.73	44.2	9.53
5.77	0.6	4.43			
6.0	0.624		4.26	38.1	8.79
6.5	0.676		3.84	33.0	8.13
7.0	0.728		3.46	28.8	7.53
7.5	0.78		3.12	25.2	6.97
7.69	0.8	2.731			
8.0	0.832		2.81	22.1	6.47
8.5	0.884		2.53	19.5	6.0
9.0	0.936		2.28	17.2	5.57
9.5	0.988		2.06	15.2	5.18
9.62	1.0	1.769			
10.0	1.04		1.85	13.5	4.81
11.54	1.2	1.177			
12.5	1.3		1.10	7.60	3.33
13.46	1.4	0.794			

Fortsetzung Tab. 26 b)

$d[\text{\AA}]$	κd	$V_R [\text{erg/cm}^2]$			
		exakt (Honig/Mul)	Gl. 24 (LSA)	Gl. 28 (Usui)	Gl. 29 (Gregory)
15.0	1.56		0.655	4.37	2.29
15.39	1.6	0.54			
17.31	1.8	0.368			
17.5	1.82		0.39	2.55	1.55
19.23	2.0	0.251			
20.0	2.08		0.232	1.50	1.04
21.15	2.2	0.171			
22.5	2.34		0.138	0.887	0.68
23.08	2.4	0.116			
25.0	2.6		0.082	0.525	0.44
30.0	3.12		0.0289	0.185	0.172
40.0	4.16		3.62×10^{-3}	0.023	0.023

Tabelle 27: V_R - und V_t -Werte für Montmorillonit M 1 nach Gl. 24 (LSA)
bei verschiedenen 1-1 Elektrolytkonzentrationen (zu Abb. 38);

$$A = 5 \times 10^{-13} [\text{erg}]; \sigma_{M1} = 2.9 \times 10^4 \left[\frac{\text{esu}}{\text{cm}^2} \right];$$

$$10^{-5} \text{ N}; z = 12.5;$$

$$\kappa = 1.04 \times 10^5 [\text{cm}^{-1}]$$

$$10^{-4} \text{ N}; z = 10.2;$$

$$\kappa = 3.29 \times 10^5 [\text{cm}^{-1}]$$

d [Å]	κd	V_R [erg/cm ²]	V_t [erg/cm ²]	κd	V_R [erg/cm ²]	V_t [erg/cm ²]
3.0	0.0031	0.1503	-2.22	0.0099	0.461	-1.9
3.5	0.0036	0.1502	-1.45	0.0115	0.46	-1.14
4.0	0.0042	0.150	-0.973	0.0132	0.458	-0.665
4.5	0.0047	0.1499	-0.667	0.0148	0.457	-0.36
5.0	0.0052	0.1497	-0.4603	0.0165	0.455	-0.155
5.5	0.0057	0.1496	-0.3164	0.0181	0.454	-0.012
6.0	0.0062	0.1494	-0.2136	0.0197	0.452	+0.089
6.5	0.0068	0.1493	-0.1387	0.0214	0.451	0.163
7.0	0.0073	0.1491	-0.0818	0.023	0.449	0.218
7.5	0.0078	0.1489	-0.0388	0.0247	0.448	0.26
8.0	0.0083	0.1488	-0.0055	0.0263	0.446	0.292
8.5	0.0088	0.1486	+0.0205	0.028	0.445	0.317
9.0	0.0094	0.1485	0.0412	0.0296	0.443	0.336
9.5	0.0099	0.1483	0.0577	0.0313	0.442	0.351
10.0	0.0104	0.1482	0.071	0.0329	0.44	0.363
11	0.0114	0.1479	0.0911	0.0362	0.437	0.381
12	0.0125	0.1476	0.1048	0.0394	0.435	0.392
13	0.0134	0.1472	0.1143	0.0428	0.432	0.399
14	0.0146	0.1469	0.1212	0.0461	0.429	0.403
15	0.0156	0.1466	0.1262	0.0494	0.426	0.406
17.5	0.0182	0.1459	0.1338	0.0576	0.419	0.407
20	0.0208	0.1451	0.1375	0.0658	0.412	0.405
22.5	0.0234	0.1444	0.1393	0.074	0.406	0.401
25	0.026	0.1436	0.1402	0.0823	0.399	0.396
30	0.0312	0.1421	0.1403	0.0987	0.386	0.384
35	0.0364	0.1407	0.1396	0.115	0.374	0.373
40	0.0416	0.1392	0.1386	0.132	0.362	0.361
45	0.0468	0.1378	0.1374	0.148	0.35	0.349
50	0.052	0.1363	0.1361	0.165	0.339	0.338

Fortsetzung Tab. 27

$10^{-3} \text{ N; } z = 7.9$

$\kappa = 1.04 \times 10^6 [\text{cm}^{-1}]$

$10^{-2} \text{ N; } z = 5.64$

$\kappa = 3.29 \times 10^6 [\text{cm}^{-1}]$

d [Å]	κd	V_R [erg/cm ²]	V_t [erg/cm ²]	κd	V_R [erg/cm ²]	V_t [erg/cm ²]
2.0	0.021	1.354	-5.02	0.066	3.33	-3.05
2.5	0.026	1.34	-2.4	0.082	3.22	-0.514
3.0	0.031	1.326	-1.05	0.099	3.12	+0.743
3.5	0.036	1.312	-0.285	0.115	3.02	1.417
4.0	0.042	1.299	+0.176	0.132	2.92	1.795
4.5	0.047	1.285	0.469	0.148	2.82	2.01
5.0	0.052	1.272	0.662	0.165	2.73	2.12
5.5	0.057	1.259	0.793	0.181	2.64	2.18
6.0	0.062	1.246	0.883	0.197	2.56	2.195
6.5	0.068	1.233	0.946	0.214	2.48	2.19
7.0	0.073	1.22	0.989	0.23	2.4	2.16
7.5	0.078	1.21	1.02	0.247	2.32	2.13
8.0	0.083	1.195	1.04	0.263	2.24	2.09
8.5	0.088	1.183	1.055	0.28	2.17	2.04
9.0	0.094	1.171	1.063	0.296	2.1	1.99
9.5	0.099	1.158	1.068	0.313	2.03	1.94
10.0	0.104	1.146	1.069	0.329	1.97	1.89
11	0.114	1.123	1.066	0.362	1.84	1.78
12	0.125	1.10	1.057	0.394	1.72	1.68
13	0.135	1.077	1.044	0.428	1.61	1.58
14	0.146	1.055	1.029	0.461	1.51	1.49
15	0.156	1.033	1.013	0.494	1.42	1.39
17.5	0.182	0.981	0.969	0.576	1.2	1.19
20	0.208	0.931	0.924	0.658	1.018	1.01
22.5	0.234	0.884	0.879	0.74	0.846	0.859
25	0.26	0.839	0.836	0.823	0.733	0.729
30	0.312	0.756	0.755	0.987	0.527	0.525
40	0.416	0.614	0.614	1.32	0.273	0.272
50	0.52	0.499	0.499	1.65	0.141	0.141

Fortsetzung Tab. 27

0.1 N; $z = 3.4$

$\kappa = 1.04 \times 10^7 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

0.2 N; $z = 2.76$

$\kappa = 1.47 \times 10^7 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

d [Å]	κd	V_R [erg/cm ²]	V_t	κd	V_R [erg/cm ²]	V_t
2.0	0.208	4.8	-1.57	0.294	4.27	-2.11
2.5	0.26	4.33	+0.59	0.368	3.69	-0.049
3.0	0.312	3.9	1.53	0.441	3.18	+0.81
3.5	0.364	3.52	1.92	0.515	2.75	1.15
4.0	0.416	3.17	2.05	0.588	2.37	1.25
4.5	0.468	2.86	2.04	0.662	2.05	1.23
5.0	0.52	2.57	1.96	0.735	1.77	1.16
5.5	0.572	2.32	1.85	0.809	1.53	1.06
6.0	0.624	2.09	1.73	0.882	1.32	0.954
6.5	0.676	1.88	1.6	0.956	1.14	0.85
7.0	0.728	1.7	1.45	1.03	0.982	0.751
8.0	0.832	1.38	1.23	1.18	0.732	0.577
9.0	0.936	1.12	1.01	1.32	0.545	0.438
10	1.04	0.91	0.833	1.47	0.406	0.329
11	1.14	0.739	0.682	1.62	0.303	0.246
12	1.25	0.6	0.557	1.76	0.226	0.183
13	1.35	0.487	0.454	1.91	0.168	0.135
14	1.46	0.396	0.37	2.06	0.125	0.1
15	1.56	0.322	0.301	2.21	0.093	0.073
17.5	1.82	0.191	0.179	2.57	0.045	0.033
20	2.08	0.114	0.109	2.94	0.021	0.014
22.5	2.34	0.068	0.063	3.31	0.010	0.0053
25	2.6	0.04	0.037	3.68	4.94×10^{-3}	1.48×10^{-3}
30	3.12	0.014	0.012	4.41	1.14×10^{-3}	-6.54×10^{-4}
40	4.16	1.8×10^{-3}	1.15×10^{-3}	5.88	6.0×10^{-5}	-5.62×10^{-4}
50	5.2	2.21×10^{-4}	-4.84×10^{-5}	7.35	3.17×10^{-6}	-2.67×10^{-4}

Fortsetzung Tab. 27

0.3 N; $z = 2.42$

$\kappa = 1.8 \times 10^7 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

0.4 N; $z = 2.18$

$\kappa = 2.08 \times 10^7 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

d [Å]	κd	V_R [erg/cm ²]	V_t	κd	V_R [erg/cm ²]	V_t
2.0	0.36	3.75	-2.63	0.416	3.26	-3.11
2.5	0.45	3.13	-0.606	0.52	2.65	-1.08
3.0	0.54	2.61	+0.24	0.624	2.15	-0.221
3.5	0.63	2.18	0.585	0.728	1.75	+0.15
4.0	0.72	1.82	0.70	0.832	1.42	0.297
4.5	0.81	1.52	0.706	0.936	1.15	0.336
5.0	0.9	1.27	0.662	1.04	0.94	0.327
5.5	0.99	1.06	0.596	1.14	0.76	0.295
6.0	1.08	0.887	0.524	1.25	0.618	0.255
7.0	1.26	0.619	0.388	1.46	0.408	0.177
8.0	1.44	0.432	0.278	1.66	0.269	0.115
9.0	1.62	0.301	0.194	1.87	0.177	0.07
10	1.8	0.21	0.133	2.08	0.117	0.04
11	1.98	0.147	0.09	2.29	0.077	0.02
12	2.16	0.102	0.06	2.50	0.051	0.008
13	2.34	0.071	0.038	2.70	0.034	6.9×10^{-4}
14	2.52	0.05	0.024	2.91	0.022	-3.5×10^{-3}
15	2.7	0.035	0.014	3.12	0.015	-5.8×10^{-3}
17.5	3.15	0.014	0.002	3.64	5.17×10^{-3}	-6.9×10^{-3}
20	3.6	5.7×10^{-3}	-1.9×10^{-3}	4.16	1.83×10^{-3}	-5.8×10^{-3}
22.5	4.05	2.3×10^{-3}	-2.7×10^{-3}	4.68	6.5×10^{-4}	-4.4×10^{-3}
25	4.5	9.0×10^{-4}	-2.5×10^{-3}	5.20	2.3×10^{-4}	-3.2×10^{-3}
30	5.4	1.6×10^{-4}	-1.6×10^{-3}	6.24	3.0×10^{-5}	-1.8×10^{-3}

Fortsetzung Tab. 27

0.5 N; $z = 2.0$

$\kappa = 2.33 \times 10^7 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

0.55 N; $z = 1.94$

$\kappa = 2.44 \times 10^7 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

d [Å]	κd	V_R [erg/cm ²]	V_t	d	V_R [erg/cm ²]	V_t
3.0	0.699	1.8	-0.57	0.732	1.66	-0.71
3.5	0.816	1.43	-0.17	0.854	1.3	-0.296
4.0	0.932	1.13	+0.006	0.976	1.02	-0.103
4.5	1.05	0.895	0.079	1.10	0.799	-0.018
5.0	1.17	0.71	0.099	1.22	0.626	+0.016
5.5	1.28	0.562	0.096	1.34	0.491	0.025
6.0	1.4	0.446	0.083	1.46	0.385	0.022
7.0	1.63	0.28	0.049	1.71	0.236	+0.005
8.0	1.86	0.176	0.022	1.95	0.145	-0.009
9.0	2.10	0.11	+0.0032	2.20	0.089	-0.018
10	2.33	0.069	-0.0076	2.44	0.055	-0.022
11	2.56	0.044	-0.013	2.68	0.034	-0.023
12	2.80	0.027	-0.015	2.93	0.021	-0.022
13	3.03	0.017	-0.016	3.17	0.013	-0.020
14	3.26	0.011	-0.015	3.42	7.8×10^{-3}	-0.018
15	3.50	6.8×10^{-3}	-0.0136	3.66	4.8×10^{-3}	-0.0156
17.5	4.08	2.1×10^{-3}	-0.01	4.27	1.4×10^{-3}	-0.011
20	4.66	6.63×10^{-4}	-6.9×10^{-3}	4.88	4.2×10^{-4}	-7.2×10^{-3}
22.5	5.24	2.1×10^{-4}	-4.8×10^{-3}	5.49	1.2×10^{-4}	-4.9×10^{-3}
25	5.83	6.5×10^{-5}	-3.4×10^{-3}	6.10	3.6×10^{-5}	-3.4×10^{-3}
30	6.99	6.3×10^{-6}	-1.8×10^{-3}	7.32	3.2×10^{-6}	-1.8×10^{-3}

Fortsetzung Tab. 27

$$0.6 \text{ N}; z = 1.87$$

$$\kappa = 2.55 \times 10^7 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

d [Å]	κd	V_R [erg/cm ²]	V_t
3.0	0.765	1.54	-0.84
4.0	1.02	0.92	-0.20
5.0	1.28	0.55	-0.056
6.0	1.53	0.33	-0.03
6.5	1.66	0.258	-0.029
7.0	1.79	0.20	-0.031
7.5	1.91	0.155	-0.033
8.0	2.04	0.12	-0.034
8.5	2.17	0.093	-0.035
9.0	2.30	0.072	-0.035
9.5	2.42	0.056	-0.034
10.0	2.55	0.043	-0.0336
11	2.81	0.026	-0.031
12	3.06	0.016	-0.027
13	3.32	0.0094	-0.024
14	3.57	0.0057	-0.02
15	3.83	0.0034	-0.017
17.5	4.46	0.001	-0.011
20	5.10	0.0003	-0.0073

Tabelle 28a: V_R -Werte zu Abb. 44a, konstante Ladung

0.01 N 1-1 Elektrolyt; $\kappa = 3.29 \times 10^6 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

$\psi_{01} = 20 \text{ mV}$; $\psi_{02} = 50 \text{ mV}$;

d [Å]	κd	$V_{R(1-1)}^\sigma$	$V_{R(1-2)}^\sigma$ [erg/cm ²]	$V_{R(2-2)}^\sigma$
1	0.033	2.69	8.18	16.8
2	0.066	1.30	3.93	8.12
3	0.099	0.84	2.52	5.23
4	0.132	0.61	1.81	3.79
5	0.165	0.47	1.39	2.93
6	0.197	0.378	1.11	2.36
7	0.23	0.312	0.92	1.95
8	0.263	0.264	0.77	1.65
9	0.296	0.226	0.656	1.41
10	0.329	0.196	0.566	1.23
11	0.362	0.172	0.493	1.08
12	0.394	0.152	0.433	0.95
13	0.428	0.135	0.383	0.84
14	0.461	0.121	0.341	0.755
15	0.494	0.109	0.305	0.679
17.5	0.576	0.085	0.234	0.528
20	0.658	0.067	0.183	0.419
22.5	0.74	0.054	0.146	0.336
25	0.823	0.044	0.117	0.273
27.5	0.905	0.036	0.095	0.224
30	0.987	0.029	0.078	0.184
40	1.32	0.014	0.036	0.089
50	1.65	0.0071	0.018	0.044

Tabelle 28b: V_R -Werte zu Abb. 44b, konstantes Potential
 0.01 N 1-1 Elektrolyt; $\chi = 3.29 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
 $\psi_{01} = 20 \text{ mV}$; $\psi_{02} = 50 \text{ mV}$;

d [Å]	χd	$V_R^{\psi}(1-1)$	$V_R^{\psi}(1-2)$ [erg/cm ²]	$V_R^{\psi}(2-2)$
1	0.033	0.088	-1.24	0.55
2	0.066	0.085	-0.47	0.53
3	0.099	0.082	-0.219	0.515
4	0.132	0.079	-0.098	0.496
5	0.165	0.076	-0.03	0.478
6	0.197	0.074	+0.013	0.46
7	0.23	0.071	0.041	0.442
8	0.263	0.068	0.059	0.424
9	0.296	0.065	0.072	0.407
10	0.329	0.062	0.081	0.39
11	0.362	0.060	0.086	0.373
12	0.394	0.057	0.089	0.357
13	0.428	0.055	0.091	0.341
14	0.461	0.052	0.0914	0.325
15	0.494	0.050	0.091	0.310
17.5	0.576	0.044	0.087	0.274
20	0.658	0.039	0.081	0.242
22.5	0.74	0.034	0.074	0.212
25	0.823	0.030	0.066	0.185
27.5	0.905	0.026	0.057	0.161
30	0.987	0.022	0.052	0.139
40	1.32	0.017	0.03	0.077
50	1.65	0.007	0.016	0.041

Literaturverzeichnis

- (1) E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek: "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids"; Elsevier, Amsterdam, 1948
- (1a) S. 101, Gl. 48
- (1b) S. 22 ff
- (1c) S. 66, Fig. 8
- (1d) S. 74, Fig. 13
- (1e) S. 82, Tab. XI
- (1f) S. 86, Fig. 18
- (1g) S. 95, Gl. 43
- (1h) S. 96, Gl. 44
- (1i) S. 97, Gl. 46
- (1j) S. 119
- (1k) S. 169 ff
- (1l) S. 118, Gl. 49
- (2) B.V. Derjaguin, L.D. Landau, Acta Physiochim. (USSR) 14, 633 (1941); J. Exp. Theor. Phys. (USSR) 11, 802 (1941)
- (3) V.A. Parsegian in "Physical Chemistry: Enriching Topics From Colloid and Surface Science", S. 27 - 72; Hrsg. van Olphen, Mysels; Theorex, La Jolla Calif., 1975
- (3a) S. 61, 62, Fig. 10
- (4) H. Reerink, J.Th.G. Overbeek, Disc. Faraday Soc. 18, 74 - 84 (1954)
- (5) A. Watillon, A.M. Joseph-Petit, Disc. Faraday Soc. 42, 143 (1966)
- (6) R.H. Ottewill, J.N. Shaw, Disc. Faraday Soc. 42, 154 (1966)
- (7) R.J. Pugh, J.A. Kitchener, J. Colloid Interface Sci. 38, 656 - 657 (1972)
- (8) K. Norrish, Disc. Faraday Soc. 18, 120 - 134 (1954)
- (9) H. van Olphen, J. Colloid Sci. 17, 660 - 667 (1962)

- (10) U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Z. Kristallog. 86, 340 (1933)
siehe auch: C.E. Marshall, Z. Kristallog. 91, 433 (1935)
E. Maegdefrau, U. Hofmann, Z. Kristallog. 98, 299 (1937)
S.B. Hendricks, J. Geol. 50, 276 (1942)
- (11) G.Lagaly, Armin Weiß, Kolloid Z. Z. Polymere 237, 266 - 273 (1970)
- (12) G.Lagaly, A. Weiß, Kolloid Z. Z. Polymere 243, 48 - 55 (1971)
- (13) M.S. Stul, J.W. Mortier, Clays, Clay Minerals 22, 391 (1974)
- (14) G. Lagaly, A. Weiß, Proceedings Int. Clay Conf., Mexico 1975;
Appl. Publ. Ltd., Wilmette, USA 157
- (15) G. Lagaly, M. Gonzalez Fernandez, A. Weiß, Clay Minerals 11,
173 - 187 (1976)
- (16) G. Lagaly, G. Schön, A. Weiß, Kolloid Z. Z. Polymere 250, 667 -
674 (1972)
- (17) G. Lagaly, H. Stange, A. Weiß, Kolloid Z. Z. Polymere 250, 675 -
682 (1972)
- (18) G. Lagaly, A. Weiß, Kolloid Z. Z. Polymere 248, 968 - 978 (1971)
- (19) U. Hofmann, Berichte Dtsch. Keram. Ges. 41, 680 - 686 (1964)
- (20) H. van Olphen, Clays, Clay Minerals 4. Natl. Conf. 1955, 204 - 224
- (21) H. van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry"
2. Auflage, Wiley-Interscience New York, 1977
- (22) Armin Weiß, Rheologica Acta 2, 292 - 304 (1962)
- (23) R.K. Schofield, H.R. Samson, Disc. Faraday Soc. 18, 135 - 145 (1954)
- (24) U. Hofmann, R. Fahn, A. Weiß, Kolloid Z. Z. Polymere 151, 97 - 115
(1957)
- (25) B.P. Werkentin, G.H. Bolt, R.D. Miller, Soil Sci. Soc. Am. Proc.
21, 495 - 497 (1957)
- (26) I. Shainberg, A. Kaisermann, Soil Sci. 104, 410 (1967)
- (27) I. Shainberg, H. Otoh, Isr. J. Chem. 6, 251 - 259 (1968)

- (28) A. Banin, N. Lahav, *Isr. J. Chem.* 6, 235 - 250 (1968)
- (29) G. Lagaly, A. Weiß, *Z. Naturforschung* 25b, 572 - 576 (1970)
- (30) G. Lagaly, A. Weiß, *Z. Pflanzenernährung u. Bodenkunde*, 130, 25 - 36 (1971)
- (31) A. Weiß, G. Koch, U. Hofmann, *Berichte Dtsch. Keram. Ges.* 32, 12 - 17, (1955)
- (32) C.S. Ross, S.B. Hendricks, Professional Paper 205-B, U.S. Dept. of the Interior, Geological Survey (1945)
- (33) D.P. Mehra, M.L. Jackson, *Clays, Clay Minerals*, 7. Natl. Conf. Washington 1958, 317 - 327 (1960)
- (34) Tanner, M.L. Jackson, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 12, 60 - 65 (1947)
- (35) H. Tributh, Dissertation, Gießen, 1967
- (36) G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiß, *Z. Pflanzenernährung u. Bodenkunde* 129, 193 - 202 (1971)
- (38) F. London, *Z. f. Physik* 63, 245 (1930)
- (39) H.C. Hamaker, *Physica* 4, 1058 (1937)
- (40) G. Gouy, *J. physique* 9, 457 (1910)
- (41) J. Lyklema s. (3) S. 281 - 292
- (42) O. Stern, *Z. Elektrochemie* 30, 508 - 516 (1924)
- (43) B.V. Derjaguin, *Disc. Faraday Soc.* 18, 85 - 98 (1954)
- (44) D.F. Devereux, P.C. de Bruyn, The M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1963)
- (45) R. Hogg, T.W. Healy, D.W. Fuerstenau, *Trans. Faraday Soc.* 62, 1638 - 1651 (1966)
- (46) G. Frens, Thesis, Utrecht, 1968
- (47) G. Frens, J.Th.G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.* 38, 376 - 387 (1972)

- (48) G.R. Wiese, T.W. Healy, Trans. Faraday Soc. 490 - 499 (1970)
- (49) S. Usui, J. Colloid Interface Sci. 44, 107 - 113 (1973)
- (50) E.P. Honig, P.M. Mul, J. Colloid Interface Sci. 36, 258 - 272 (1971)
- (51) J. Gregory, J. Chem. Soc. Faraday II 69, 1723 (1973)
- (52) J. Gregory, J. Colloid Interface Sci. 51, 44 - 51 (1975)
- (53) G. Kar, S. Chander, T.S. M̃ika, J. Colloid Interface Sci. 44, 347 - 355 (1973)
- (54) R.H. Ottewill in "Colloid Science" (Specialist Periodical Report), Vol. 1, 173, The Chem. Soc., London 1973
- (55) M. v. Smoluchowski, Z. physik. Chem. 92, 129 (1917)
- (56) N. Fuchs, Z. Physik 89, 736 (1934)
- (57) J. Th. G. Overbeek, J. Colloid Interface Sci. 58, 408 - 422 (1977)
- (58) A. Kahn, J. Colloid Sci. 13, 51 - 60 (1958)
- (59) E.A. Ferreiro, A.K. Helmy, Clay Minerals 10, 203 - 213 (1974)
- (60) S. Swartzen-Allen, E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci. 56, 159 - 167 (1976)
- (61) P. Ney, "Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen" Springer, Wien, New York, 1973, S. 153
- (62) D. Balzer, H. Lange, Colloid Polymer Sci. 253, 652 (1975)
- (63) S. Swartzen-Allen, E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci. 50, 143 - 151 (1975)
- (64) W.D. Cooper, Kolloid Z. Z. Polymere 250, 38 - 45 (1972)
- (65) U. Hofmann, A. Hausdorf, Kolloid-Z. 110, 1 (1945)
- (66) D. Mac Ewan, Nature (London) 162, 935 (1948); 174, 93 (1954)
- (67) S.B. Hendricks, M.E. Jefferson, Amer. Mineral. 23, 863 (1938)
- (68) H. Suquet, J. Iiyama, H. Kodama, H. Pezerat, Clays, Clay Minerals 25, 231 - 242 (1977)

- (69) Armin Weiß, A. Häbich, Alarich Weiß, Berichte Dtsch. Keram. Ges. 41, 687 - 690 (1964)
- (70) A.M. Mathieson, G.F. Walker Amer. Mineral. 47, 617 (1954)
- (71) Die meisten Meßwerte stammen aus der Zulassungsarbeit von C. Pech, München, 1972
- (72) Dielektrizitätskonstanten der Mischungen aus Landolt - Börnstein II/6

Lebenslauf

16. 8. 1944	geboren in Aigen/Oberösterreich
1950 - 1955	Besuch der Volksschule in Berchtesgaden
1955 - 1957	Besuch des Realgymnasiums in Berchtesgaden
1957 - 1964	Besuch der Oberrealschule in Dachau
Juni 1964	Schulabschluß und Reifeprüfung in Dachau
1964 - 1966	Wehrdienst in Mittenwald
WS 1966/67	1 Semester Jura in Heidelberg
SS 1967	Beginn des Chemiestudiums in Heidelberg
Dezember 1969	Diplom - Vorprüfung in Heidelberg
WS 1970/71	Hochschulwechsel von Heidelberg zur Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1973	Diplom - Hauptprüfung
Juni 1973 -	
- März 1974	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Lagaly am anorganisch-chemischen Institut
April 1974 -	
- September 1977	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Lagaly am anorganisch-chemischen Institut im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Weiß
Ab Mitte September	
1977	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Silicatforschung der Fraunhofer-Gesellschaft in Würzburg

